

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jean-Pierre COFFINET

Sujet de la Thèse : Etude des transferts d'énergie vibrationnelle par les méthodes de l'optique non-linéaire.

soutenue le 26 Juin 1970

devant la Commission d'Examen:

MM. DUCUING

Président

BLANDIN

LEGAY

Mme. JOFFRIN

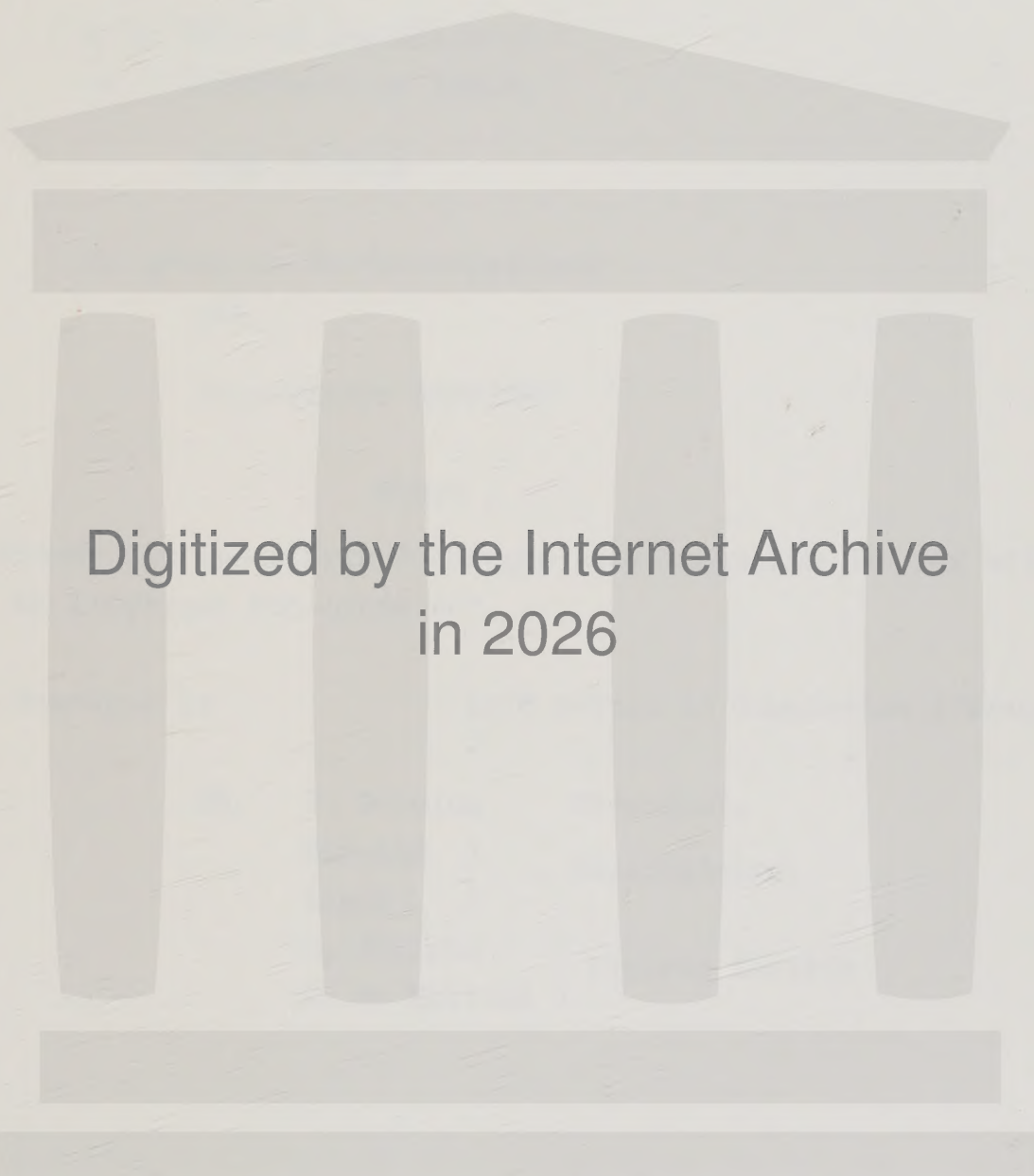
M. de MARTINI

}
}

Examineurs

}
}

Membres invités



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550207_0024

T H E S E S
présentées

A la Faculté des Sciences
de l'Université de PARIS.

pour obtenir

Le grade de Docteur-Ingénieur
par

Jean-Pierre COFFINET

Thèse :

"Etude des transferts d'énergie vibrationnelle par les méthodes
de l'Optique Non-Linéaire".

Soutenue le 1970 devant la Commission d'Examen

MM.	J. Ducuing	Président.
	Blandin)	Examineurs.
	Legay)	
	C. Joffrin)	Membres invités
	F. de Martini)	

T. 2. 1. 2. 3.

substantia

de la chimie des substances
de la chimie des substances

pour chimie

de chimie des substances

pour

de chimie des substances

pour

de chimie des substances
de chimie des substances

de chimie des substances

de chimie des substances



de chimie des substances

de chimie des substances

de chimie des substances

de chimie des substances

de chimie des substances

de chimie des substances

de chimie des substances

de chimie des substances

Ce travail de recherche a été effectué au laboratoire d'Optique Quantique de l'Institut d'Optique d'Orsay, Faculté des Sciences, 91 Orsay.

Monsieur le Professeur J.DUCUING m'a accueilli dans son groupe, m'a guidé tout au long de mes recherches et a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse; qu'il soit assuré de toute ma gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur BLANDIN et Monsieur LEGAY, Maître de Recherche au C.N.R.S., d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur F. De MARTINI qui m'a permis de réaliser la partie Physique des Solides de ce travail. Mes vifs remerciements vont également à Madame C. JOFFRIN dont la coopération et l'aide ont conduit à l'étude de la partie Physique Moléculaire.

J'adresse mes remerciements à tous mes camarades de groupe pour les nombreux échanges de vues qui ont eu lieu.

Etude des transferts d'énergie vibrationnelle par les méthodes de l'Optique Non-Linéaire.

Les procédés de l'Optique Non-Linéaire, tels que l'effet Raman stimulé, l'effet paramétrique, permettent d'obtenir des sources lumineuses secondaires intenses en multipliant le nombre des fréquences discrètes produites par les lasers. Pour produire ces effets, on peut utiliser des lasers déclenchés de grande puissance comme source primaire d'excitation ; principalement les lasers à rubis et à néodyme, technologiquement au point, permettent ainsi la réalisation de certaines expériences dans des conditions reproductibles. Les combinaisons de ces effets permettent d'obtenir un nombre relativement élevé de sources à des fréquences fixes de l'ultraviolet à l'infrarouge proche. Certains oscillateurs paramétriques constituent une source lumineuse de fréquence continuellement accordable dans une bande spectrale étendue ; la réalisation de ces oscillateurs sera courante dans un proche avenir. Une autre possibilité très intéressante de réalisation de source optique continuellement accordable dans une bande de quelques centaines d'Å. est fournie par l'émission stimulée de certains colorants organiques. La mise au point de colorants stables permettra un emploi courant de ces lasers. Dans un autre domaine, le développement des lasers à modes couplés fournit une source très intéressante. L'impulsion est constituée d'une série de pics très intenses, régulièrement espacés dans le temps, et permet donc d'exciter ou de tester certains systèmes à des intervalles réguliers.

Dans notre étude, nous excitons des vibrations cristallines ou moléculaires par des champs optiques intenses en mettant en oeuvre deux techniques de l'Optique non-linéaire : l'effet Raman stimulé et un effet paramétrique particulier, appelé excitation cohérente. Ce dernier procédé consiste à faire interagir dans un milieu deux ondes optiques intenses et à produire ainsi une onde de polarisation à la fréquence de battement. La différence des fréquences des ondes utilisées est égale à la fréquence, soit du phonon, soit de la vibration moléculaire que l'on désire exciter. Nous montrons comment ces méthodes se

recoupent ou se complètent entre elles.

La représentation de la vibration excitée (Polaritons dans le cas du cristal de GaP, ou vibration moléculaire dans le cas de l'hydrogène) a été donnée par un modèle classique d'oscillateur harmonique, puisqu'il s'agit essentiellement de mouvements de noyaux. Cet oscillateur est excité par des forces non-linéaires produites par les grandes intensités des champs appliqués. Nous avons décrit les non-linéarités de manière phénoménologique en développant l'énergie libre du système physique couplé aux champs, jusqu'au troisième ordre ; ces termes du troisième ordre représentent la partie de plus bas degré des termes non-linéaires, mais suffisante dans notre cas pour décrire l'excitation de la vibration d'une part, ainsi que la diffusion d'une onde qui a pour but de tester l'état vibrationnel du milieu d'autre part.

L'analyse des rayonnements, soit diffusés, soit diffractés par le système physique, permet d'étudier les transferts d'énergie de la vibration excitée vers d'autres degrés de liberté.

Ces méthodes ont été appliquées, d'une part à un cristal semi-conducteur et, d'autre part à un gaz.

a) - Dans un cristal de composés III.V de Phosphure de Gallium, nous avons étudié la dispersion des Polaritons ainsi que leur amortissement. Les mesures de l'absorption au voisinage de la fréquence transverse optique de réseau sont discutées selon deux modèles. Le premier est celui de Kleinmann et Spitzer, qui suppose que l'oscillateur harmonique est amorti de manière indépendante de la fréquence. Le second, développé par Barker, suppose que cet amortissement dépend de la fréquence, car sinon il n'est pas possible de rendre compte de la structure de l'absorption au voisinage de la fréquence transverse de réseau. Nos résultats expérimentaux sont en assez bon accord avec cette seconde théorie.

Excité par cette méthode, le cristal de semi-conducteur constitue une source cohérente d'infrarouge intense, accordable dans la bande inférieure à la fréquence transverse et dans la bande supérieure à la fréquence longitudinale. Le domaine étudié

correspond à des longueurs d'onde de trente microns environ.

b)- Les vibrations moléculaires de l'hydrogène sont excitées et les temps de relaxation ont été étudiés à température ambiante dans un domaine de pression de dix à soixante atmosphères. La méthode utilisée pour la détection du transfert d'énergie de la forme vibrationnelle à la forme d'énergie de translation est une méthode de strioscopie. La méthode du contraste de phase ou la microscopie interférentielle peuvent augmenter la sensibilité de la détection de l'objet de phase que constitue la zone excitée. La relaxation provoque une modification de la susceptibilité linéaire du milieu en raison de l'échauffement.

Cette méthode permettant d'exciter sélectivement un mode de vibration pourrait s'appliquer à des études de relaxation dans d'autres milieux, gazeux, mélanges gazeux, liquides ou solides, à condition que soit associée à la relaxation une émission de chaleur.

Cf table des matières.

Chapitre I - THEORIE LINEAIRE DE LA DISPERSION DES PHONONS OPTIQUES.

1. Structure d'un semi-conducteur des groupes III.V.

Le réseau de ces composés est constitué de deux réseaux cubiques à faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre d'un secteur égal au quart de la diagonale principale d'un des deux réseaux. L'ensemble peut se décrire en termes de réseau de Bravais et de motif.¹

Les atomes de type b peuvent se placer comme un motif dans la maille du réseau cubique à face centrée constitué par les atomes de type a. Ce dernier réseau peut être en endré à partir des vecteurs de base $\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (0,1,1)$

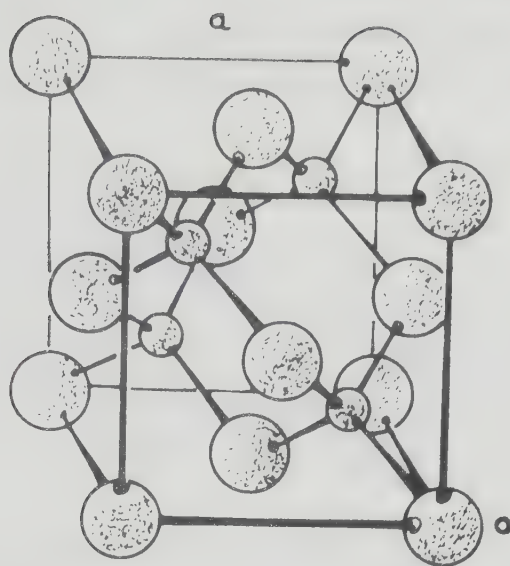
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (1,0,1) \text{ et } \vec{a}_3 = \frac{a}{2} (1,1,0)$$

a étant le côté de la maille cubique et L : un entier.

fig.1

$$(1.1) \text{ Réseau a } \vec{R}_{L,a} = \sum_{i=1,2,3} \vec{a}_i L_i$$

$$\text{Réseau b } \vec{R}_{L,b} = \sum_i \vec{a}_i L_i + \frac{1}{4} (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$$



RESEAU DU G_{AP}
COMPOSES III-5

Fig. 1

La maille élémentaire du réseau de Bravais a ne contient qu'un atome de type a et qu'un atome de type b pour le motif dont les coordonnées sont : a $(0,0,0)$ et $\frac{a}{4} (1,1,1)$. Un atome possède quatre premiers voisins de type opposé, situés aux sommets d'un tétraèdre. Il possède 12 seconds voisins de même type et 12 troisièmes voisins de type opposé. La figure 2 représente les premiers voisins ; en annexe 1 sont notées les constantes géométriques de la structure en unité a ainsi que les valeurs a en Å pour des composés III.V.

2 - Dynamique de réseau.

a) Approximation harmonique.

Les masses des noyaux et des électrons sont dans un rapport 10^4 . Les électrons suivent les déplacements des noyaux, dans les domaines d'énergies correspondant à des fréquences de phonons optiques : $\omega \simeq 10^{14}$ cps (Approximation adiabatique M. Born²).

L'énergie potentielle du cristal peut alors se mettre sous la forme d'une fonction à N variables : les positions $\vec{R}_{L,j}$ des N noyaux.

$$(1.2) \quad E = E(\vec{R}_{L,j}) \quad j = a \text{ ou } b \\ L \text{ cf 1.1}$$

soit $\delta \vec{R}_{L,j}$ un petit déplacement du noyau ($\ll a$) par rapport à la position d'équilibre $\vec{R}_{L,j}^0$ cf 1.1. La position effective à un instant donné peut s'écrire :

$$(1.3) \quad \vec{R}_{L,j} = \vec{R}_{L,j}^0 + \delta \vec{R}_{L,j}$$

Développons la fonction E jusqu'au deuxième ordre ; $\alpha \beta \gamma$ désignant les composantes cartésiennes des vecteurs.

$$(1.4) \quad E = E^0 + \frac{1}{2} \sum_{L',j'} \nabla_{\vec{R}_{L,j}}^\alpha \cdot \nabla_{\vec{R}_{L',j'}}^\beta \delta R_{L,j}^\alpha \delta R_{L',j'}^\beta$$

puisque le système est en équilibre stable le terme du premier ordre est nul $\nabla_{\vec{R}_{L,j}}^\alpha (E) = 0$

L'approximation harmonique consiste à négliger les termes d'ordre supérieur à deux.

Chaque atome est soumis à une force qui dépend du déplacement de tous les autres atomes

$$(1.5) \quad F_{L,j}^\alpha = - \sum_{L',j'} \nabla_{\vec{R}_{L,j}}^\alpha \nabla_{\vec{R}_{L',j'}}^\beta (E) \delta R_{L',j'}^\beta$$

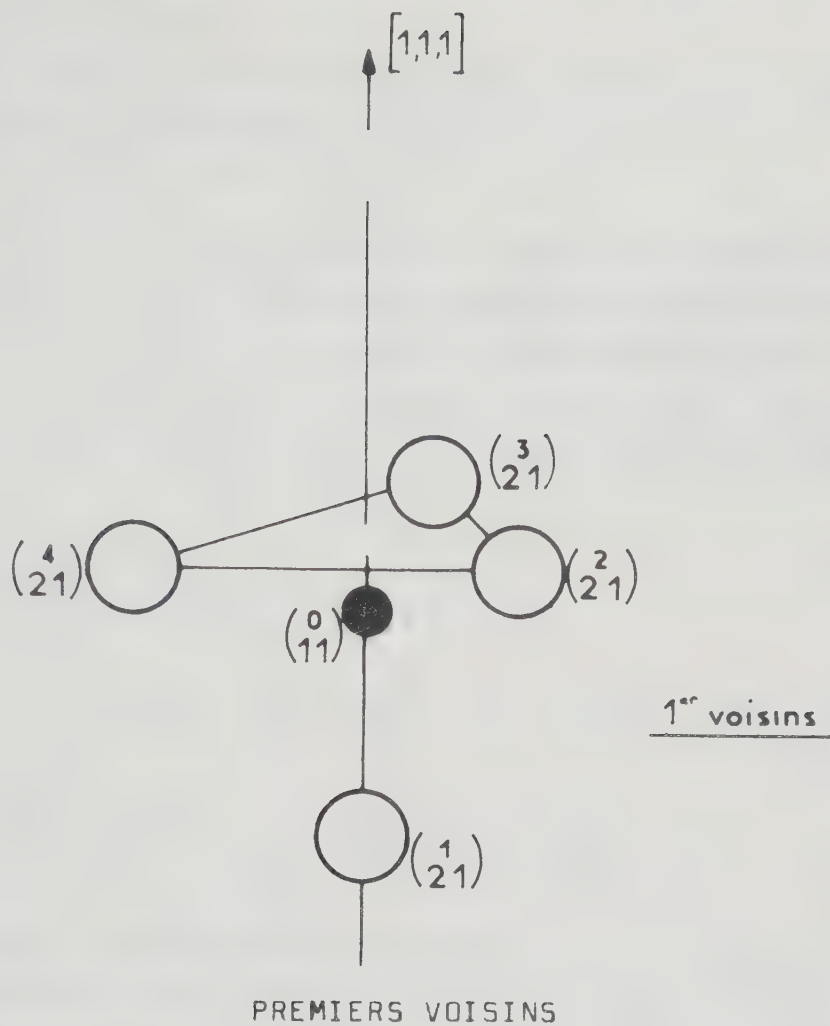


Fig. 2

D'où l'équation de mouvement de cet atome

$$(1.6) \quad F_{L_j}^{\alpha} = M_j \ddot{R}_{L_j}^{\alpha}.$$

Soit $3N$ équations correspondant aux $3N$ degrés de liberté du cristal de N atomes.

La périodicité du cristal permet de définir pour cette équation harmonique des solutions en forme d'ondes :

$$(1.7) \quad \delta R_{L_j}^{\alpha} = Q_j^{\alpha} \exp i (\vec{q} \cdot \vec{R}_{L_j}^0 - \omega t)$$

Le vecteur $\vec{q}$ est un vecteur du réseau réciproque et les valeurs correspondant à des solutions physiques distinctes sont telles que q appartient à la première zone de Brillouin.¹

L'équation (1.6) peut se mettre sous une autre forme :

$$(1.8) \quad \omega^2 M_j Q_j^{\alpha} = \sum_{L_j'} C_{L_j L_j'}^{\alpha\beta} Q_j^{\beta} \exp i \vec{q} \cdot (\vec{R}_{L_j'}^0 - \vec{R}_{L_j}^0)$$

avec :

$$(1.9) \quad C_{L_j L_j'}^{\alpha\beta} = \nabla_{R_{L_j}^{\alpha}} \nabla_{R_{L_j'}^{\beta}} (E)$$

posons

$$(1.10) \quad C_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_L C_{L_j L_j'}^{\alpha\beta} \exp i (\vec{R}_{L_j'}^0 - \vec{R}_{L_j}^0) \cdot \vec{q}$$

d'où (1.8) :

$$(1.11) \quad \omega^2 M_j Q_j^{\alpha} = \sum_{j'} C_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{q}) Q_j^{\beta}$$

L'invariance par translation permet donc de réduire le système de $3N$ équations à un système de $3n$ équations, n étant le nombre d'atomes par maille élémentaire. Les équations (1.11) peuvent s'écrire sous forme matricielle. La solution n'est pas banale $\vec{Q} \equiv 0$ si le déterminant de la matrice est nul.

$$(1.12) \quad \text{Det} (C_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{q}) - \omega^2 M_j \delta_{jj'} \delta_{\alpha\beta}) = 0$$

L'équation (1.10) montre que $C_{jj'}^{\alpha\beta} = C_{jj'}^{*\alpha\beta}$ car la somme ne dépend que de $\vec{R}_{L_j'}^0 - \vec{R}_{L_j}^0$

Donc les termes de 1.12 sont réels et l'équation admet $3n$ solutions réelles en ω^2

A chaque valeur $\omega_{\gamma}(\vec{q})$ est associée une dispersion correspondant à un mode γ de vibration.

b) Conséquences des propriétés géométriques.

En tenant compte de la périodicité, des symétries il est possible de simplifier l'équation (1.11) et donc de réduire le nombre de paramètres indépendants.

Les paramètres $C^{\alpha\beta}$ ont des propriétés que l'on peut déduire de leur définition et de la géométrie du système. Nous les rappellerons

simplement of M. Born et K. Huang ².

b1. D'après la définition (1.9) on peut intervertir les ∇ , donc

$$(1.14) \quad C_{L_j, L_j'}^{\alpha\beta} = C_{L_j', L_j}^{\beta\alpha}$$

b2. Si on déplace tous les noyaux de la quantité δR aucune force ne doit apparaître sur un atome particulier donc $F_{L_j}^{\alpha} = 0$

$$(1.15) \quad \sum_{L_j} C_{L_j, L_j'}^{\alpha\beta} = 0$$

b3. De même, si on fait subir au cristal une rotation de matrice $T_{\alpha\beta}$, chaque atome est déplacé tel que :

$$\delta R_{L_j}^{\beta} = \sum_{\gamma} T_{\beta\gamma} R_{L_j}^{\gamma}$$

En reportant ce déplacement dans (1.5) on doit obtenir $F_{L_j}^{\alpha} = 0$ qu'on exprime à l'aide des $C^{\alpha\beta}$

b4. L'invariance par translation égale à une période du réseau est telle que le paramètre C ne dépend que de la différence $L - L'$. On peut écrire

$$(1.17) \quad C_{L_j, L_j'}^{\alpha\beta} = C_{L_j - L_j', 0}^{\alpha\beta}$$

b5. Le groupe de symétrie auquel appartient le réseau implique un certain nombre de relation entre les paramètres de couplage $C^{\alpha\beta}$. Soit T une opération de symétrie du groupe. L'énergie doit rester invariante dans cette transformation.

$$(1.18) \quad E(T \cdot \vec{R}_{L_j}) = E(\vec{R}_{L_j}) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = (\vec{R}_{L_j}^2 + T \delta \vec{R}_{L_j}) \\ E(\vec{R}_{L_j}^2 + \delta \vec{R}_{L_j}) \end{array} \right.$$

En développant au deuxième ordre comme en (1.18) et en identifiant avec le second membre de (1.18) on obtient la relation 1.19.

$$(1.19) \quad \sum_{\alpha\beta\gamma} C_{L_j, L_j'}^{\alpha\beta\gamma} T_{\alpha\alpha'} T_{\beta\beta'} = C_{L_j, L_j'}^{\alpha\beta}$$

Pour tirer parti de ces relations il faut connaître les transformations qui sont liées au groupe de symétries.⁶

La figure ³ représente le groupe de symétries $\bar{4} 3 m$ auquel appartiennent les semi-conducteurs des composés III-V. Les symboles utilisés sont les suivants :

 ou 4 : rotation $\frac{2\pi}{4}$ et inversion (réflexion par rapport à un plan plus un demi-tour).

Δ ou 3 : rotation $\frac{2\pi}{3}$ (autour d'un axe 111 par ex).

— ou m : réflexion par rapport à un plan (ex: plan passant par l'axe 111).

La matrice T_3 de rotation $\frac{2\pi}{3}$ par rapport à l'axe 111 trans-

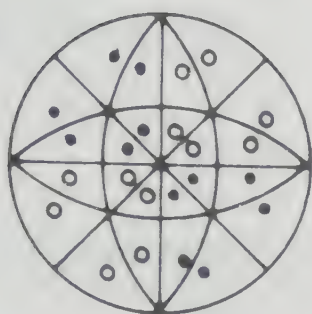


Fig. 3



GRUPE PONCTUEL DE SYMETRIE
CUBIQUE
 $\bar{4}3m$

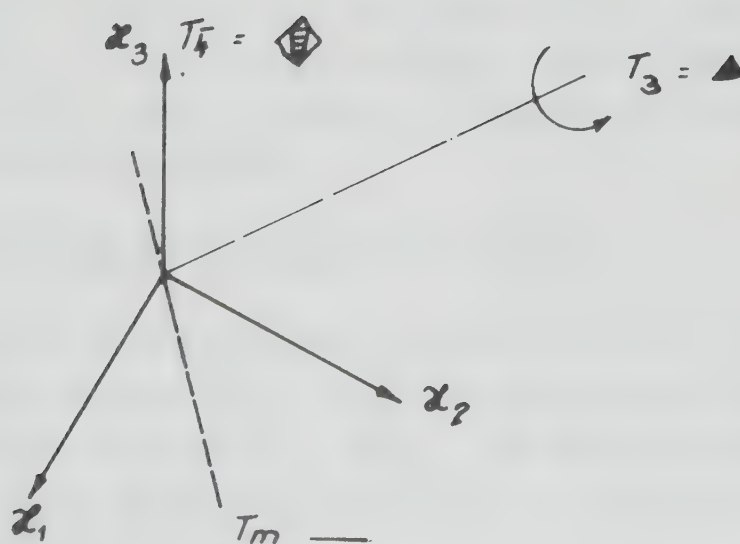


Fig. 4

forme les coordonnées de la façon suivante : cf Fig 4.

$$T_3 x_1 = x_2$$

$$T_3 x_2 = x_3$$

$$T_3 x_3 = x_1$$

La matrice de réflexion T_m (par exemple plan bissecteur passant par 111) :

$$T_m x_1 = x_2$$

$$T_m x_2 = x_1$$

$$T_m x_3 = x_3$$

La matrice T_4 de rotation $\frac{2\pi}{4}$ (ex : rotation axe x_3)

$$T_4 x_1 = -x_2$$

$$T_4 x_2 = x_1$$

$$T_4 x_3 = -x_3 \quad \text{cf fig 4.}$$

D'où les formes matricielles utilisables dans (1.19)

$$T_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$T_m = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$T_4 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

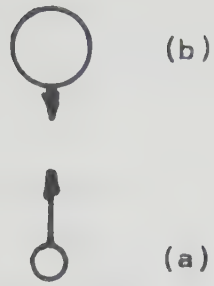
Après avoir réduit ainsi les coefficients $C^{\alpha\beta}$, pour pouvoir résoudre (1.11), une autre approximation permet d'assimiler l'exponentielle de (1.10) à l'unité, c'est l'approximation des grandes longueurs d'ondes.

c) Approximation des grandes longueurs d'ondes.

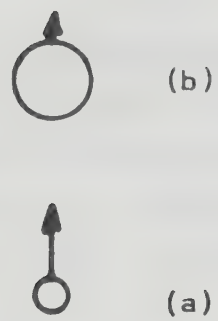
La relation (1.10) se simplifie à la condition de ne faire intervenir que des valeurs $\vec{R}_L - \vec{R}_L'$ petites devant la longueur d'onde des phonons considérés : $\frac{2\pi}{\lambda}$. Si on s'intéresse aux vecteurs d'ondes de phonons au centre de la zone de Brillouin la quantité $\vec{q} \cdot (\vec{R}_L - \vec{R}_L') \ll 1$.

D'autre part les coefficients de couplage $C^{\alpha\beta}$ décroissent quand l'ordre des voisins augmente. Ces deux conditions permettent dans une première approximation de ne tenir compte que des forces d'interaction d'un atome avec ses premiers voisins et donc d'utiliser un modèle microscopique simple avec peu de

MODES OPTIQUES



MODES ACOUSTIQUES



MODE DE VIBRATION OPTIQUE ET ACOUSTIQUE
(LONGITUDINAL)

Fig. 5

paramètres indépendants.

Pour $q \rightarrow 0$ et tenant compte de ces approximations (1.12) se réduit à un déterminant d'ordre deux Cf annexe 2 dont l'équation caractéristique s'écrit :

$$(1.22) \quad \omega^2 \left(\omega^2 + \frac{c}{\mu} \right) = 0$$

Deux types de solutions apparaissent :

C1. $q = 0$: $\omega = 0$ avec à la limite $\omega = s q$.
Ce sont les phonons acoustiques tels que $Q_a = Q_b$, et s est la vitesse du son.

Ces vibrations représentent des ondes de densité à l'échelle macroscopique et sont identiques aux déformations du solide décrites par la théorie de l'élasticité.

C2. Les autres solutions de (1.22) sont les modes de vibration optiques de fréquence : $\omega_0 = \left(-\frac{c}{\mu} \right)^{1/2}$

Les vecteurs propres de (1.13) s'écrivent $Q_a M_a + Q_b M_b = 0$.

Le barycentre des masses est fixe ; les deux réseaux vibrent en opposition de phase. Pour $q \rightarrow 0$ ω tend vers ω_0 par des termes du second ordre.

Toutes ces réductions successives ont pour but de mettre en évidence le caractère microscopique des phonons optique (fig.5) et la représentation du mouvement des atomes par une équation d'oscillateur harmonique en coordonnées réduites (déplacement relatif); en effet du déterminant (annexe 2) on tire deux équations pour les mouvements d'atomes a et b :

$$\begin{aligned} \omega^2 Q_a &= \frac{c}{M_a} (Q_a - Q_b) \\ \omega^2 Q_b &= -\frac{c}{M_b} (Q_a - Q_b) \end{aligned}$$

Par différence on fait apparaître la coordonnée réduite

$Q = Q_a - Q_b$, la masse réduite $\mu = M_a M_b / M_a + M_b$ et en explicitant le temps on obtient l'équation (1.23)

$$(1.23) \quad \mu \left(\frac{d^2 Q}{dt^2} + \omega_0^2 Q \right) = 0$$

3. Effet des forces de Coulomb, approximation électrostatique.

L'approximation du paragraphe 2 suppose que les forces ne sont dûes qu'à des contraintes locales. C'est l'hypothèse de la théorie de l'élasticité. Or cette théorie ne rend pas compte des propriétés élastiques des cristaux ioniques ou à caractère ionique. Il n'a été possible de mettre en évidence

qu'une fréquence pour les modes optiques longitudinaux ou transverses. En plus des contraintes locales, il faut faire intervenir les forces de Coulomb agissant à longue distance. Pour des charges ponctuelles on peut définir un potentiel de type Coulombien

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j, \\ l_j}} \frac{e_j e_{j'}}{|R_l - R_l'|}$$

En fait dès que l'on s'éloigne d'un modèle où les charges ioniques sont ponctuelles on ne peut plus calculer de cette façon le potentiel. Pour tourner cette difficulté on exprime ces actions à longue distance en termes macroscopiques de polarisations et de champ. Ne pouvant définir avec précision le système de charge d'une liaison on introduit la notion de charge effective. Le champ auquel est soumis une particule à l'intérieur du cristal n'est pas identique au champ extérieur appliqué, il dépend de la forme de l'échantillon et de la symétrie du réseau de charges ainsi que de leur localisation.

a) Champ local.

Pour évaluer le champ local on découpe dans le cristal une sphère de rayon très petit par rapport aux dimensions de l'échantillon mais de taille macroscopique (sphère de Lorentz) et on détaille les différentes contributions au champ, en son centre⁴:

$$(1.25) \quad E_{lc} = E + E_1 + E_2 + E_3$$

a1) E : Champ extérieur appliqué ou rayonné par une source intérieure au cristal.

a2) E_1 : Champ de dépolarisation. Ce champ est composé de deux termes : charges superficielles qui induisent un champ E_s et charges internes qui induisent le champ E_d .

Les charges superficielles ont d'autant plus d'influence sur le champ E_s que les surfaces où elles apparaissent sont éloignées. Ces charges proviennent d'une discontinuité de la polarisation interne du cristal à la surface. Le facteur de forme est nul pour un feuillet perpendiculaire, vaut $\frac{4\pi}{3}$ pour la sphère et 4π pour un feuillet parallèle à la polarisation.

$$E_s = -NP$$

Si le cristal n'est pas soumis à l'effet de charges extérieures,

$$(1.26) \quad \rho_{ext} = 0 = \nabla \cdot \vec{D}$$

ou dans l'espace de Fourier

$$\vec{q} \cdot \vec{D} = 0$$

La relation entre polarisation et charges induites est de la forme

$$(1.27) \quad \rho_{ind} = -\nabla \cdot \vec{P} = -i\vec{q} \cdot \vec{P}$$

Deux cas sont à distinguer selon que $\vec{P}$ et $\vec{q}$ sont ou non parallèles.

a 2 1) vibration longitudinale :

$\vec{q}$ parallèle à $\vec{Q}$ donc à $\vec{P}$

$$(1.26) \text{ donne } q D_{\parallel} = 0 \text{ donc } D_{\parallel} = 0$$

$$(1.27) \quad \rho_{ind} = i q P_{\parallel}$$

$$\text{or } D_{\parallel} = E_{\parallel} + 4 \pi P_{\parallel} = 0 \quad \text{d'où le champ}$$

$$(1.28) \text{ dépolarisant } E_{d,\parallel} = -4 \pi P_{\parallel}$$

a 22) vibration transverse :

$\vec{q}$ perpendiculaire à $\vec{Q}$; (1.27) donne $\rho_{ind} = 0$ donc pas de champ dépolarisant.

$$(1.29) \quad E_{d,\perp} = 0$$

$$\text{Finalement } E_{\parallel} = -N P_{\parallel} + E_d$$

$$E_{\parallel \ell} = -(N + 4 \pi) P_{\ell}$$

$$E_{\perp \ell} = -N P_{\ell}$$

a3) E est le champ de Lorentz, produit par les charges de surface de la cavité correspondant à la sphère de Lorentz. C'est le champ induit par la distribution de charges donnée par (1.27)

$$\nabla \cdot \vec{P} = P_n \cos \theta, \quad \text{soit le champ au centre } E_2 = \frac{4 \pi P}{3}$$

a4) E_3 est le champ créé par les charges situées à l'intérieur de la sphère de Lorentz.

E_3 est nul dans les conditions suivantes :

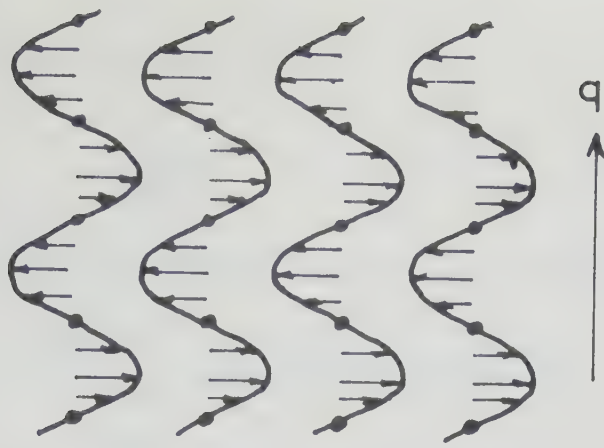
- si les charges sont localisées sur les sites du réseau
- si la perturbation du champ au centre de la sphère est représentée exactement par des moments dipolaires

$$E_{\lambda 3} = \sum_{\lambda} \frac{3(\vec{P}_{\lambda} \cdot \vec{r}_{\lambda}) \vec{r}_{\lambda} - r_{\lambda}^2 \vec{P}_{\lambda}}{r_{\lambda}^3} = 0$$

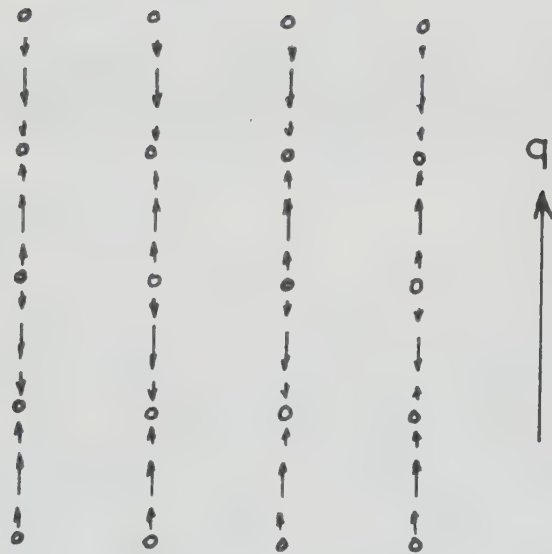
- si la symétrie est cubique.

a5) Le champ macroscopique est la somme du champ extérieur et du

TO



LO



MODES TRANSVERSES ET LONGITUDINAUX
POLARISATIONS INDUITES PAR LES DEPLACEMENTS

Fig. 6

champ de dépolarisation on l'écrit $E_0 = E + E_1$

Si $E_3 = 0$

$$(1.30) \quad E_{loc} = E_0 + \frac{4\pi P}{3}.$$

En absence de champ extérieur appliqué, cf fig.7 :

$$E_{loc} = \frac{4\pi P}{3} \quad \text{pour les phonons TO}$$

$$E_{loc} = -\frac{8\pi P}{3} \quad \text{pour les phonons LO}$$

Ces expressions montrent que les champs locaux sont différents pour les deux modes de vibration. Ceci a pour effet de lever la dégénérescence sur la fréquence des phonons optiques ω_0 de (1.23) qui devient respectivement ω_{TO} et ω_{LO} .

L'expression (1.30) pour le champ local est correcte dans le cas des cristaux cubiques ioniques parce que les conditions a4 sont satisfaites, ce sont les cas où l'on peut appliquer la relation de Clausius-Mossotti.

Nous rappelons cette relation parce qu'elle relie précisément le champ local au champ macroscopique E_0 et à la polarisation P.

Une cellule se polarise sous l'effet du champ local, soit $\vec{p}$ le dipole induit, $\propto$ la polarisabilité $\vec{p} = \alpha \vec{E}_{loc}$

Pour N cellules polarisables, $\chi^{(1)}$ étant la susceptibilité linéaire totale : $\vec{P} = N\alpha\vec{E}_{loc} = \chi^{(1)} \equiv \epsilon_{loc}$

Par définition on a $D = E_0 + 4\pi P$ et $D = \epsilon E_0$

soit $\frac{P}{E_0} = \frac{\epsilon-1}{4\pi}$, cette dernière relation étant

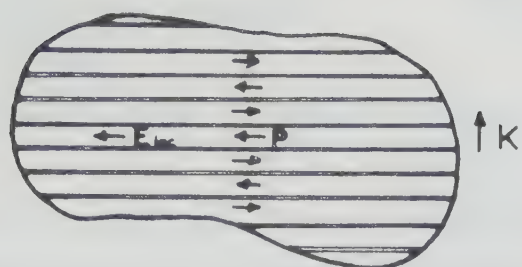
exprimée à l'aide du champ de Lorentz (1.30) donne

$$\frac{P}{E_0} = \frac{N\alpha E_{loc}}{E_{loc} - \frac{4\pi}{3} N\alpha E_{loc}}$$

Soit la relation entre la constante diélectrique et la susceptibilité du premier ordre, la relation de Clausius-Mossotti

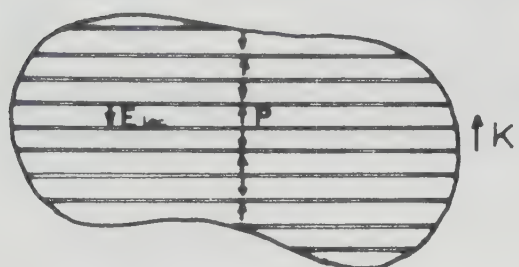
$$(1.31) \quad \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi}{3} \chi^{(1)}$$

Du point de vue de la localisation des charges, le cas intermédiaire entre les cristaux ioniques et les métaux est représenté par les cristaux covalents, les électrons participant aux liaisons étant faiblement liés. Il n'est pas simple de calculer avec précision le champ local, d'autant plus que celui-ci varie selon que l'on se situe dans la liaison ou en dehors. La simplification consiste à admettre E_{loc} constant dans l'espace et à écrire la relation (1.30) en tenant compte d'une



PHONONS TO

$$E_{loc} = -\frac{4\pi}{3}P$$



PHONONS LO

$$E_{loc} = \left(-4\pi + \frac{4\pi}{3}\right)P = -\frac{8\pi}{3}P$$

CHAMP LOCAL

Fig. 7

contribution des dipôles au centre de la sphère de Losentz qui n'est plus celle définie en a4; on admet que cette contribution soit plus faible et variable d'un corps à un autre, on introduit le paramètre ajustable $\mathcal{L}$ et (1.30) s'écrit :

$$(1.32) \quad E_{loc} = f E_0 \quad E_{loc} = E_0 + \mathcal{L} P$$

La relation entre $\mathcal{L}$ et f s'obtient d'après le rapport P/E_0 :

$$f = \frac{1}{1 - \mathcal{L} \chi^{(1)}}$$

On peut ajuster f ou $\mathcal{L}$ par identification des valeurs expérimentales et théoriques de la susceptibilité statique $\chi_{(0)}^{(1)}$

Si la relation de Claudius Mossatti est satisfaite

$$\mathcal{L} = \frac{4\pi}{3} \quad f = \frac{1}{1 - \frac{4\pi}{3} \chi^{(1)}} \quad \text{ou} \quad f = \frac{\epsilon + 2}{3}$$

Le cas extrême de délocalisation des électrons étant le cas métallique ou semi-conducteur dopé. Dans ces conditions on admet que $E_{loc} = E_0$

soit $f = 1$ ou $\mathcal{L} = 0$.

En absence de champ extérieur

$$E_{loc} = 0 \quad \text{pour les phonons transverses}$$

$$E_{loc} = -4\pi P_L \quad \text{pour les phonons longitudinaux}$$

E_{loc} , est proportionnel à la force moyenne $\langle f \rangle$ à laquelle est soumis un porteur libre du solide, Darwin⁷.

$$E_{loc} = \frac{\langle f \rangle}{e}$$

Adler⁸ a donné un schéma théorique pour calculer les champs effectifs. Dans le cas des semi-conducteurs III-V, C. Flytzanis et J. Ducuing⁹ ont étudié les susceptibilités en utilisant un modèle moléculaire pour les liaisons cristallines.

Les valeurs de f se situent entre 1 et $\frac{4\pi}{3}$, ce qui montre une certaine délocalisation des électrons des liaisons.

b) Charge effective e^* .

Si la non-localisation des charges sur les sites du réseau complique la définition du champ local, de même, il n'est pas possible d'attribuer une charge multiple de la charge électronique aux particules de l'oscillateur (1.23).

Dans le domaine de fréquence inférieur à celui des transitions électroniques et supérieur aux fréquences de réseau, on peut représenter le cristal par un modèle moléculaire (Leman et Friedel¹²).

Ce modèle a été d'abord utilisé pour les semi-conducteurs IV-IV et étendu à ceux des groupes III-V¹³. C. Flytzanis et J. Ducuing utilisent ce modèle pour le calcul des susceptibilités du deuxième ordre, et nous rappelons brièvement la méthode de représentation de la liaison.

Les huit électrons de valence par maille pour les composés III-V constituent quatre liaisons tétraédrales. Dans son état fondamental, une liaison est constituée de deux électrons de spins opposés. Un électron de la liaison appartient à l'orbitale ψ^0 , obtenue par combinaison linéaire des orbitales sp^3 relatives aux deux types d'atomes A et B, soit φ_A et φ_B . Soit λ un coefficient de pondération; on peut écrire ψ^0 sous la forme
$$\psi^0 = \frac{1}{\sqrt{N}} (\varphi_A + \lambda \varphi_B)$$

La liaison est décrite par une fonction à deux électrons 1,2, possédant une fonction d'onde antisymétrique en coordonnées de spin α, β .

$$\psi(1,2) = \psi^0(1) \psi^0(2) \left\{ \frac{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}} \right\}$$

Le paramètre λ ajustable détermine la polarité de la liaison. Soit M^0 le moment dipolaire statique, d'après hypothèse. Si maintenant on fait évoluer la fréquence vers une fréquence de réseau, on ne peut plus considérer le moment dipolaire comme constant. Le moment dipolaire est développé en série par rapport aux déplacements des atomes.

$$M = M^0 + \frac{\partial M}{\partial Q_i} dQ_i + \frac{\partial^2 M}{\partial Q_i \partial Q_j} dQ_i dQ_j$$

$\frac{\partial M}{\partial Q_i} = e_i^*$ est la charge effective ionique, longitudinale ou transverse, le terme suivant représente les variations de la charge effective avec le déplacement des autres atomes :

$$\frac{\partial e_i^*}{\partial Q_j} dQ_j$$

Cette représentation montre qu'un cristal peut avoir une charge ionique dynamique, même si la charge statique ionique est nulle¹⁵.

Pour un déplacement transverse, la charge dynamique effective peut être déterminé par absorption infrarouge, à condition de connaître le facteur f de champ local.

C) Modes optiques transverses et longitudinaux.

Nous avons montré en a) comment les mouvements atomiques pour les phonons optiques pouvaient se représenter par une équation

d'oscillateur harmonique sans second membre, si les mouvements ne sont dûs qu'à des forces élastiques (1.23). Les forces à longue portée nous ont fait définir les notions de champ local et de charge effective. Pour conserver le même formalisme, nous continuons à décrire les phonons optiques par une équation harmonique avec second membre. Celui-ci représente l'effet du champ sur les charges et produit donc dans certains cas - au voisinage de la résonance des oscillations forcées de grande amplitude.

$$(1.33) \quad -\omega^2 Q + \omega_0^2 Q = \frac{e^*}{\rho} E_{loc}$$

e^* étant considéré comme un paramètre ajustable et E_{loc} doit être exprimé selon ses différentes composantes (1.25)

Précédemment nous n'avons pas explicité la polarisation P.

Il y a deux contributions : déplacement des charges effectives

e^* et polarisation des couches électroniques profondes des atomes sous l'influence du champ macroscopique $E_0 = E_l + E$

$$(1.34) \quad P = N Q e^* + \chi_e E_0$$

χ_e étant la susceptibilité électronique ; à haute fréquence la constante d'électrique ϵ_∞ est reliée à χ_e :

$$\chi_e = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi}$$

Le deuxième terme (1.34) a été introduit par Szigetti ^{10,11}.

Nous allons exprimer l'équation (1.33) dans les deux cas TO et LO. cf Fig 7

C 1) Fréquence des phonons longitudinaux.

exprimons E_{loc} : $E_{loc} = E_l - 4\pi P_l + \mathcal{L} P_l$

d'autre part, $E_0 = E_l - 4\pi P_l$

d'où (1.34) : $P_l = N e^* Q_l + \left(\frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} \right) (E_l - 4\pi P_l)$

(1.33) s'écrit alors :

$$(-\omega^2 + \omega_0^2 + (4\pi - \mathcal{L}) \frac{e^{*2} N}{\epsilon_\infty \rho}) Q_l = \frac{e^*}{\rho \epsilon_\infty} \left(1 + \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} \mathcal{L} \right) E_l$$

cette équation est de la forme :

$$(1.35) \quad (-\omega^2 + \omega_{LO}^2) Q_l = \frac{1}{\rho} e_l^* E_l$$

La fréquence ω_{LO} est différente de ω_0

$$(1.36) \quad \omega_{LO}^2 = \omega_0^2 + (4\pi - \mathcal{L}) \frac{e^{*2} N}{\epsilon_\infty \rho}$$

Le champ appliqué E_l voit une charge effective longitudinale e_e^*

$$(1.37) \quad e_e^* = \frac{1}{\epsilon_\infty} \left[1 + \left(\frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} \right) \mathcal{L} \right] e^*$$

Or $\frac{1}{\epsilon_\infty} = 1 - \mathcal{L} \chi_e$

donc
$$e_e^* = \frac{e^*}{\epsilon_\infty} \left(2 - \frac{1}{f_\infty} \right)$$

Dans le cas où $\mathcal{L} = \frac{4M}{3}$ on retrouve certains résultats établis pour les cristaux ioniques purs

$$e_e^* = \frac{e^*}{\epsilon_\infty} \left(\frac{2 + \epsilon_\infty}{3} \right) \quad e^* \text{ charge de Szigetti.}$$

$$\omega_{Lo}^2 = \omega_o^2 + \frac{2}{3} \Omega^2$$

avec Ω une fréquence analogue à la fréquence plasma mais définie pour le réseau

$$\Omega^2 = \frac{4\pi N e^{*2}}{\mu}$$

c 2) Fréquence des phonons transverses.

$$E_{\text{tot}} = \mathcal{L} P_t + E_t$$

(1.34) s'écrit, puisque $E_t = E_o$

$$P_t = N e^* Q_t + \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} E_t$$

L'équation d'oscillateur devient, (1.33) :

$$(1.38) \quad \left(-\omega^2 + \omega_o^2 - \mathcal{L} \frac{N e^{*2}}{\mu} \right) Q_t = \frac{e^*}{\mu} \left(1 + \frac{\mathcal{L}}{4\pi} (\epsilon_\infty - 1) \right) E_t$$

Cette équation est de la forme

$$(-\omega^2 + \omega_{To}^2) Q = \frac{e_t^*}{\mu} E_t$$

avec pour fréquence transverse :

$$\omega_{To}^2 = \omega_o^2 - \mathcal{L} \frac{e^{*2} N}{\mu}$$

et pour charge effective transverse

$$e_e^* = \left(1 + \mathcal{L} \frac{(\epsilon_\infty - 1)}{4\pi} \right) e^*$$

ou

$$e_e^* = e^* \left(2 - \frac{1}{f_\infty} \right)$$

Si $\mathcal{L} = \frac{4M}{3}$ on retrouve les résultats pour les cristaux ioniques :

$$\omega_{To}^2 = \omega_o^2 - \frac{1}{3} \Omega^2$$

On remarque que $\omega_{Lo}^2 - \omega_{To}^2 = \Omega^2$

et que $e_e^* = \frac{e^*}{\epsilon_\infty}$ dans tous les cas quelle que soit la valeur de $\mathcal{L}$.

4. Les Polaritons : couplage d'un champ électromagnétique aux phonons optiques transverses.

Jusqu'à présent, on a supposé que les forces de Coulomb agis-

saient instantanément, on est resté dans le cadre de l'approximation électrostatique. En réalité les champs se propagent dans le cristal à une vitesse finie. Les équations 1.33 et 1.34 définissant le mouvement des ions et la polarisation engendrée dans le cristal sont incomplètes, il convient de leur associer les équations de Maxwell. Ce système d'équations décrit le couplage phonon-photon dans le cristal. Nous allons étudier la dispersion des ondes électromagnétiques compte tenu de ce couplage. Dans certaines conditions ce couplage correspond à un transfert d'énergie (mécanique en énergie électromagnétique ou réciproquement).

Le champ macroscopique des équations de Maxwell a été défini par $E_0 = E + E_1$ en a5).

a;) Modes de vibrations du réseau couplé à un champ.

L'équation de mouvement (1.33) peut s'écrire de façon unique dans les deux cas TO et LO à condition de faire intervenir le champ E_0 .

$$(1.42) \quad (-\omega^2 + \omega_{TO}^2) Q = \frac{e_t^*}{V} E_0$$

De même, la polarisation est donnée dans les deux cas par l'équation :

$$(1.43) \quad P = NQe_t^* + \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} E_0$$

Le milieu étant neutre électriquement - pas d'apport de charges extérieures, $P_{ext} = 0$

$$\nabla \cdot D = 4\pi P_{ext} = 0$$

ou encore

$$\nabla \cdot (E_0 + 4\pi P) = 0$$

Le milieu est neutre du point de vue charges magnétiques donc

$$\nabla \cdot H = 0$$

Le milieu est supposé posséder des bandes électroniques pleines et on néglige le courant de conduction :

$$\nabla \times H = \frac{\partial D}{\partial t}$$

Enfin on a la deuxième équation de Maxwell

$$\nabla \times E_0 = -\frac{\partial H}{\partial t}$$

Les vecteurs Q , P , E_0 sont pris sous la forme d'ondes progressives et comprennent tous le facteur $\exp i(q \cdot z - \omega t)$

qu'on n'écrit pas puisqu'il est en facteur dans toutes les équations linéaires, on ne s'intéresse qu'aux amplitudes des vecteurs, qui peuvent être complexes.

Finalement on a le système d'équations

$$\begin{aligned}
 (1.43) \quad & 1. \quad (-\omega^2 + \omega_{T0}^2) Q = \frac{e_t^*}{\epsilon} E_0 \\
 & 2. \quad P = e_t^* N Q + \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} E_0 \\
 & 3. \quad (\epsilon_0 + 4\pi P) \cdot q = 0 \\
 & 4. \quad q \cdot H = 0 \\
 & 5. \quad q \times E_0 = \frac{\omega}{c} H \\
 & 6. \quad q \times H = -\frac{\omega}{c} (\epsilon_0 + 4\pi P)
 \end{aligned}$$

b). Détermination de la constante diélectrique du système (1.43)
on tire de 1.43

$$\begin{aligned}
 Q &= \frac{e_t^* / \epsilon}{\omega_{T0}^2 - \omega^2} E_0 \\
 P &= \left(\frac{e_t^* N / \epsilon}{\omega_{T0}^2 - \omega^2} + \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} \right) E_0 \\
 (1.43) \quad 3 \text{ représente } q \cdot D &= q \cdot E_0 \quad \epsilon(\omega)
 \end{aligned}$$

d'où la constante diélectrique, Fig.8.

$$(1.44) \quad \epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{4\pi e_t^{*2} N / \epsilon}{\omega_{T0}^2 - \omega^2}$$

Qui peut s'écrire sous la forme en utilisant ϵ_0

$$(1.45) \quad \epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega_{T0}^2}{\omega_{T0}^2 - \omega^2}$$

On remarque que cette constante diélectrique est valable pour les excitations longitudinales et transverses.

c.) Identification des solutions

L'équation (1.43) 3 admet deux types de solutions

$$\begin{aligned}
 1^\circ \quad D &= 0 \text{ soit } \epsilon(\omega) = 0 \\
 2^\circ \quad D &\neq 0 \quad \epsilon \neq 0 \quad q \cdot E_0 = 0 \quad E_0 \neq 0
 \end{aligned}$$

c 1.) Cas longitudinal

(1.43) 4 donne $H = 0$, donc pas de champ magnétique ; les champs E_0, P, Q sont tous longitudinaux et colinéaires à q . Cette oscillation a lieu à la fréquence $\epsilon(\omega_0) = 0$, d'après (1.45) on en tire

Constante diélectrique

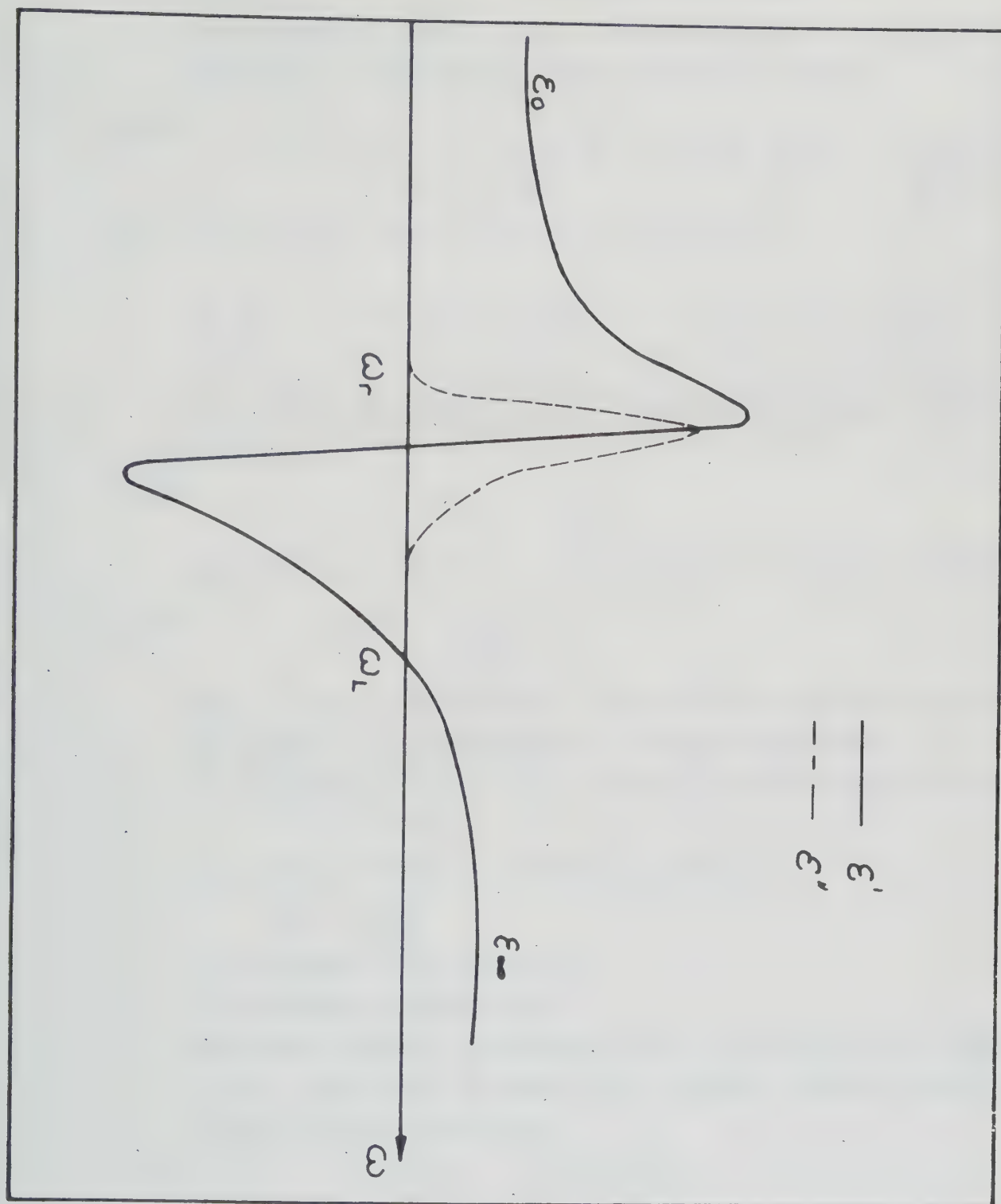


Fig. 8

$$(1.47) \quad \omega_{L0}^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \omega_{T0}^2$$

Cette relation (1.47) a été établie par Lyddane Sachs et Teller.

La différence entre ω_{L0} et ω_{T0} dans le cas général ($L \neq \frac{4\pi}{3}$) s'obtient d'après (1.36) et (1.40)

$$(1.48) \quad \omega_{L0}^2 - \omega_{T0}^2 = \left(\frac{4\pi - L}{\epsilon_\infty} + L \right) N \frac{e^{*2}}{V} = \frac{4\pi N e^{*2}}{\epsilon_\infty V}$$

C2.) Cas transversal, relation de dispersion.

$\underline{q} \cdot \underline{E}_0 = 0$ d'après (1.43)3 et $\underline{q}, \underline{E}_0, \underline{H}$ forment un trièdre. Il y a propagation d'une onde. En éliminant $\underline{H}$ et $\underline{P}$ de (1.43)6 on obtient la relation de dispersion $\omega(\underline{q})$ sous forme implicite :

$$(1.49) \quad \epsilon(\omega) = \frac{q^2 c^2}{\omega^2}$$

En prenant la forme de $\epsilon(\omega)$ tirée de (1.45) on obtient

$$(1.50) \quad \omega = \frac{c q}{\epsilon(\omega)^{1/2}}$$

Fig 9 sont représentées la dispersion dans les divers cas :
En trait..... : hypothèse de champs statiques

1. dispersion d'une onde électromagnétique dans le vide

$$\omega = c q$$

2. onde à fréquence optique $\omega \gg \omega_0$

$$\omega = \frac{c q}{\epsilon_\infty^{1/2}}$$

3. phonons longitudinaux

4. phonons transverses.

En trait plein : hypothèse de la propagation des champs

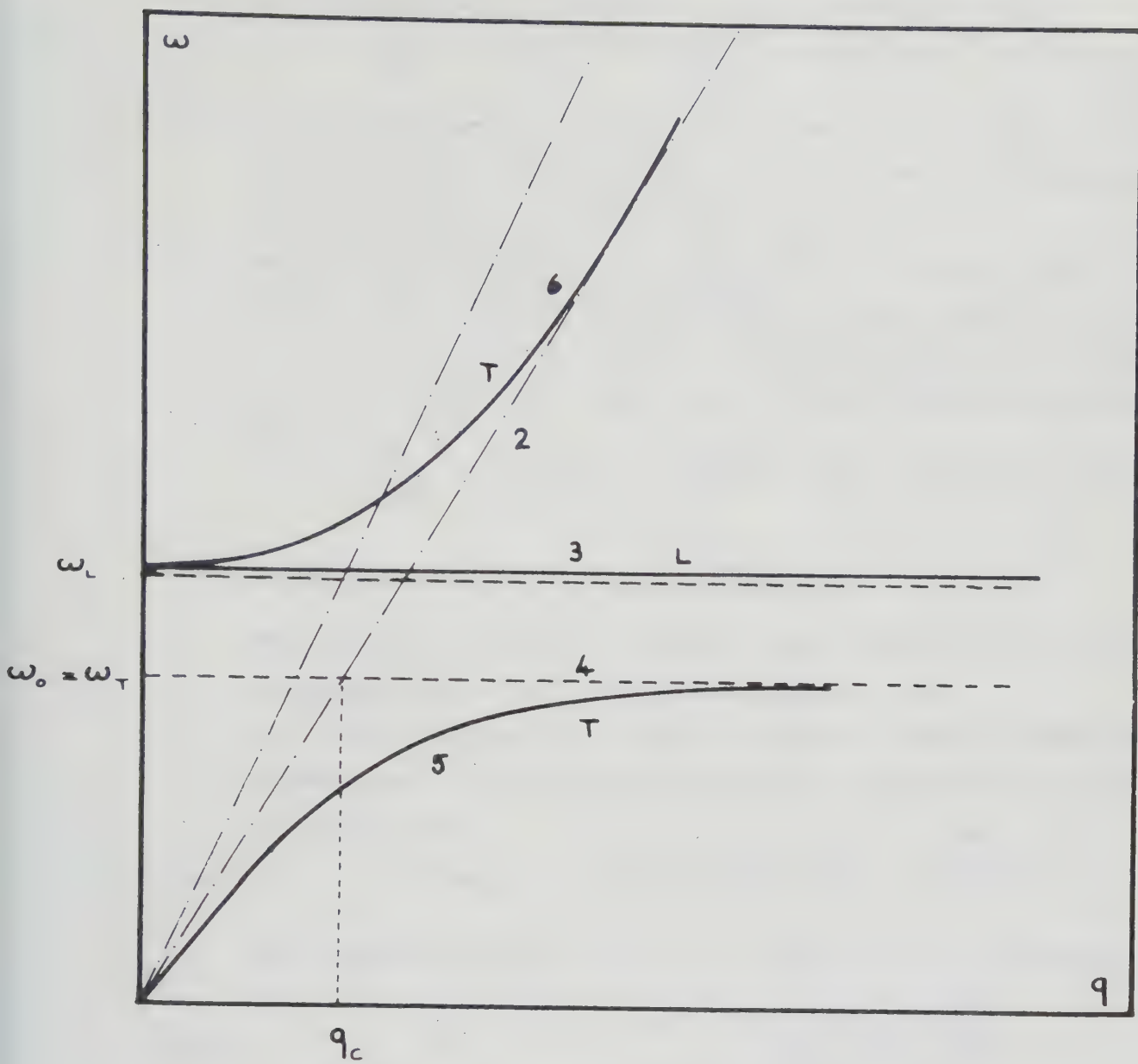
5,6. dispersion du mode mixte phonon optique transverse -
champ électromagnétique

$$\omega \rightarrow 0 \quad \omega = \frac{c q}{\epsilon_0^{1/2}}$$

$$\omega \rightarrow \infty \quad \omega = \frac{c q}{\epsilon_\infty^{1/2}}$$

L'interaction du champ électromagnétique et des phonons transverses modifie la loi de dispersion.

Il apparaît deux branches et une zone où la propagation est interdite entre les fréquences ω_{T0} et ω_{L0} . Loin des fréquences ω_{T0} et ω_{L0} la dispersion est celle



DISPERSION DES MODES OPTIQUES DANS LE GaP

Fig. 9

d'une onde électromagnétique, près des fréquences $\omega_{\tau 0}$ et $\omega_{L 0}$ la dispersion est celle de phonons optiques. Dans une zone intermédiaire définie pour un vecteur d'onde

$$q \approx \omega_{\tau} \frac{\epsilon_0^{1/2}}{c} \approx \frac{10^{13}}{10^{10}} \approx 10^3 \text{ cm}^{-1} \ll q \sim 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ Brillouin}$$

le comportement de l'onde est mixte. Cette onde de polarisation particulière a été appelée Polariton. Dans le paragraphe e les caractéristiques de cet effet sont indiquées.

La figure 10² indique la répartition d'énergie sous les deux formes dans chacune des branches de dispersion 5, 6 de la fig 9. Le calcul consiste à évaluer l'énergie potentielle mécanique et cinétique mécanique ainsi que l'énergie électromagnétique emmagasinée ²:

$$U = \frac{1}{2} (Q^2 + \omega_{\tau 0}^2 Q^2) + \frac{1}{8\pi} (\epsilon_{\infty} E_0^2 + H^2)$$

d.) Constante diélectrique et absorption

Un phonon ($\omega_{\tau 0}, q$) excité peut s'amortir de différentes manières qui seront indiquées chapitre II.

Ici nous introduisons l'amortissement, sans en distinguer les causes, sous forme d'un coefficient d'amortissement dans l'équation (1.42) :

$$(1.60) \quad (-\omega^2 - i\Gamma\omega + \omega_{\tau 0}^2) Q = \frac{e^*}{\mu} E_0$$

La constante diélectrique n'est plus réelle et devient :

$$(1.61) \quad \epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \omega_{\tau 0}^2}{\omega_{\tau 0}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}$$

Une onde électromagnétique est donc réfractée et absorbée.

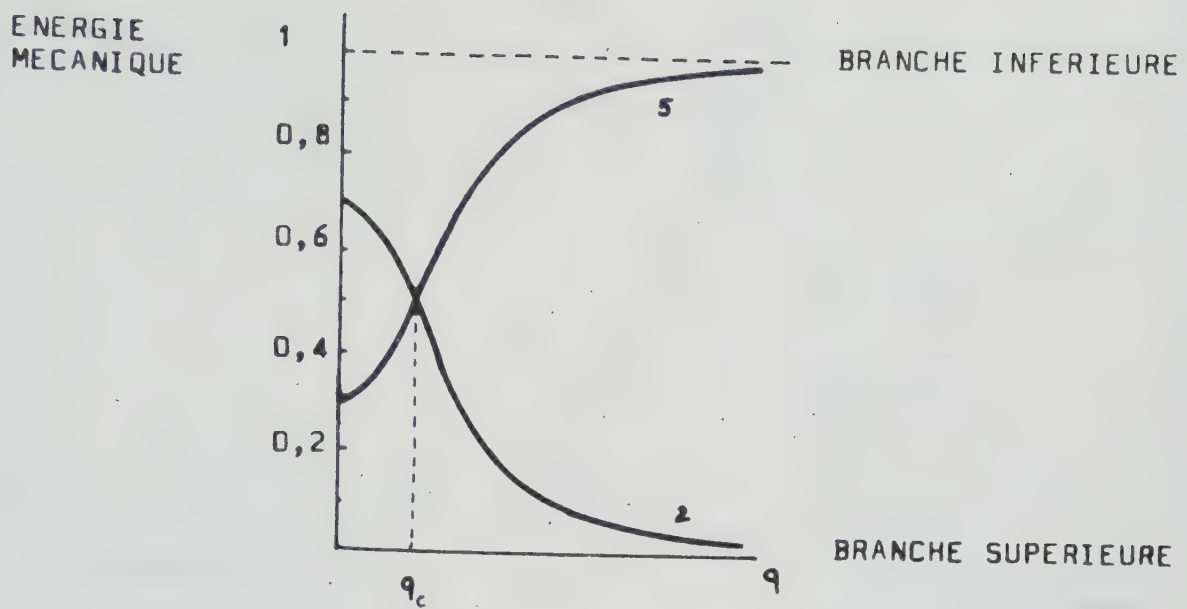
L'indice complexe est tel que : $N^2 = (n - ik)^2 = \epsilon(\omega)$

Les parties réelles et imaginaires de ϵ sont représentées fig. 8 la dispersion et l'absorption des polaritons est représentée fig 11.

On a les relations entre indice et constante diélectrique

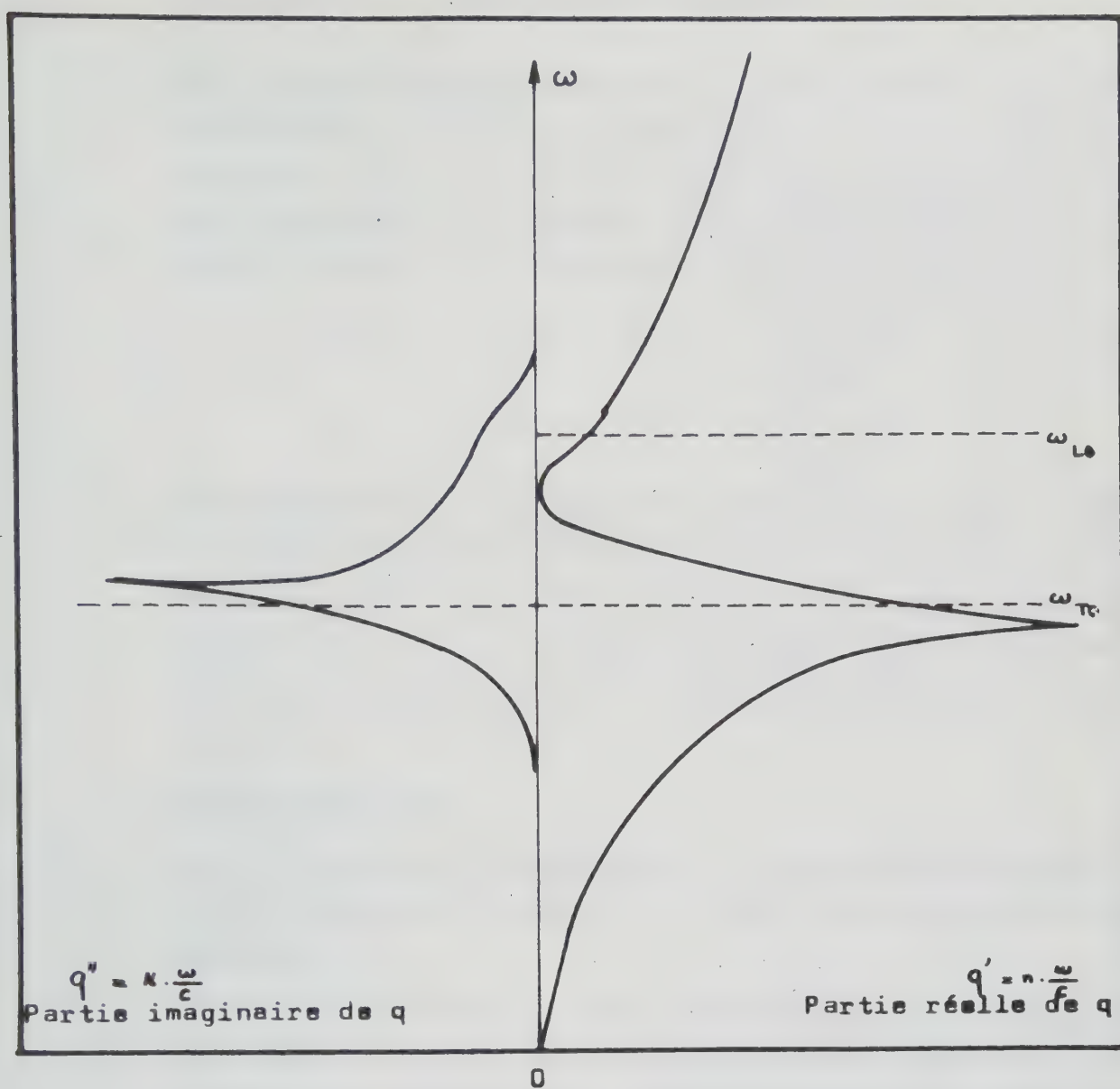
$$(1.62) \quad \epsilon' = n^2 - K^2 = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) (\omega_{\tau 0}^2 - \omega^2) \omega_{\tau 0}^2}{(\omega_{\tau 0}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}$$

$$\epsilon'' = 2nK = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \omega_{\tau 0}^2 \omega \Gamma}{(\omega_{\tau 0}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}$$



ENERGIE MECANIQUE DANS UN MODE POLARITON

Fig. 10



DISPERSION DES POLARITONS EN PRESENCE
D'ABSORPTION

Fig. 11

On remarque que ϵ' s'annule pour deux valeurs mais qui du fait de l'absorption ne sont plus exactement $\omega_{\infty} = \epsilon_{\infty} \epsilon_0$; à ω_{∞} , correspondait un pôle.

Par des développements limités, on peut obtenir les termes correctifs aux valeurs remarquables des courbes fig 11 et 8 (valeurs nulles, maxima et minima) par rapport à la situation où l'absorption est absente. D'une manière générale l'amortissement diminue les fréquences caractéristiques, ainsi cf fig 8:

$$\omega_r \approx \omega_{r0} \left(1 - \frac{\Gamma^2}{8\omega_{r0}^2} \right)$$

$$\omega_L \approx \omega_{L0} \left(1 - \frac{\Gamma^2}{8\omega_{L0}^2} \right)$$

Le maximum de ϵ'' a lieu à la fréquence ω_r et fig 11: la courbe de dispersion ne présente plus de zone interdite ni de pôles, elle est devenue continue. Le domaine voisin de la bande ω_{r0} , ω_{L0} est très absorbant. Dans le chapitre II nous nous intéressons aux déterminations de cette forte absorption.

e L'effet Polariton.

On peut essayer de généraliser la notion de polaritons et montrer brièvement comment elle peut s'appliquer à d'autres systèmes.

Il y a effet Polariton lors d'un couplage d'un champ électromagnétique avec une onde de polarisation, Hopfield¹⁹. Un exemple est constitué par les phonons optiques transverses. Dans le cas des semi-conducteurs le plasma constitué par les électrons libres peut dans certaines conditions modifier l'effet polariton associé aux phonons optiques. La présence des électrons libres modifie la constante diélectrique, donc la dispersion et l'amortissement.

el. Champ électromagnétique et plasma.

Un premier exemple simple différent de celui des phonons optiques est donné par le couplage d'une onde électromagnétique (q, ω) avec un plasma auquel on applique un champ magnétique parallèle au vecteur d'onde q . Les oscillations du plasma sont longitudinales et il n'y a pas de couplage avec un champ électromagnétique (suite page 38)

perpendiculaire. Le fait d'appliquer un champ magnétique crée un effet cyclotron ; une composante de la polarisation peut se coupler avec le champ électromagnétique. Ce type d'excitation est un effet polariton car il possède à la fois le caractère d'une onde électromagnétique et d'une excitation cyclotron il porte le nom d'effet Helicon. Fig 12. Précisons le type des relations de dispersion d'un champ électromagnétique dans le plasma en étudiant la constante diélectrique.

En absence de champ magnétique la constante diélectrique est de la forme

$$(1.64) \quad \epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right)$$

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} \quad \text{fréquence plasma}$$

La constante diélectrique a la même forme que (1.45) l'absence de forces de rappel donne $\omega_0 = 0$ et ω_p joue le rôle de ω_0 de (1).

La présence du champ magnétique H fait apparaître l'effet cyclotron $\omega_c = \frac{eH}{mc}$

pour les deux polarisations circulaires, la constante diélectrique s'écrit

$$\epsilon_{\pm} = \epsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega \pm \omega_c)} \right)$$

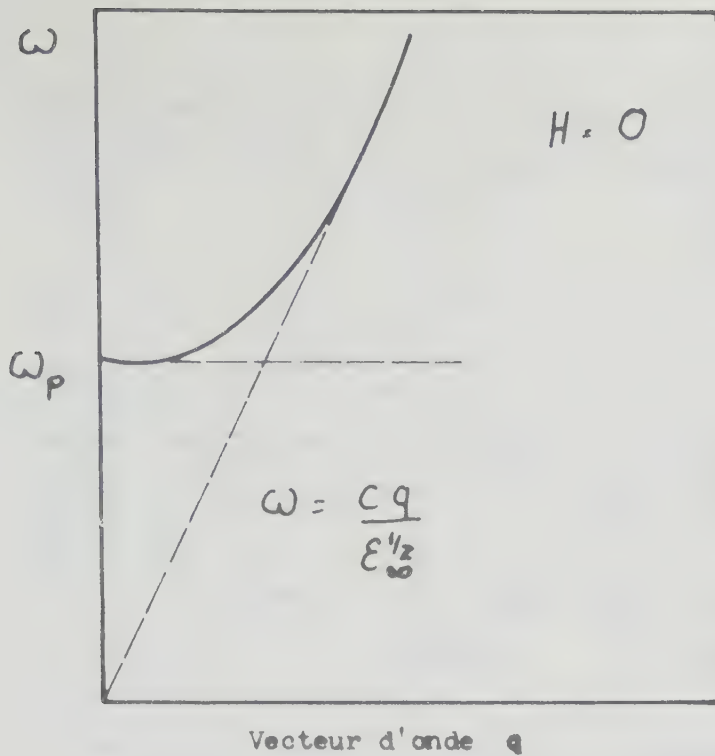
les relations de dispersion sont représentées fig 12

La possibilité de propagation à une fréquence $\omega < \omega_c$ est analogue à la possibilité de propagation d'une onde à la fréquence $\omega < \omega_{ro}$ dans les cristaux ioniques et est un effet polariton, S Buchsbaum¹⁶.

e2. Cas d'un semi-conducteur dopé.

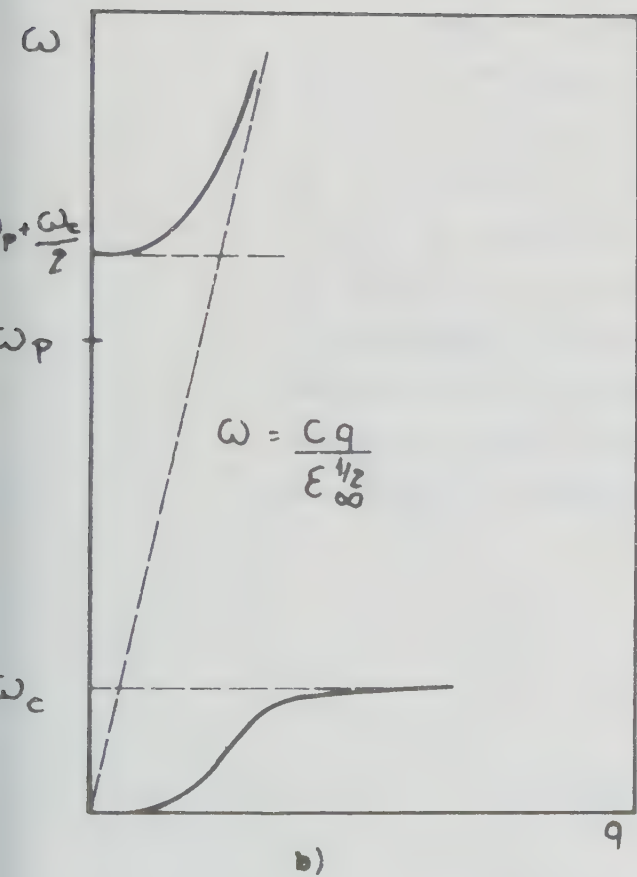
Cette situation est assez complexe puisqu'elle est la combinaison d'un cristal à caractère ionique et d'un plasma. La constante diélectrique est donc la contribution des phonons et celle du réseau et des porteurs libres¹⁸:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} - \frac{\omega_{ro}^2}{\omega^2 - \omega_{ro}^2} \right)$$

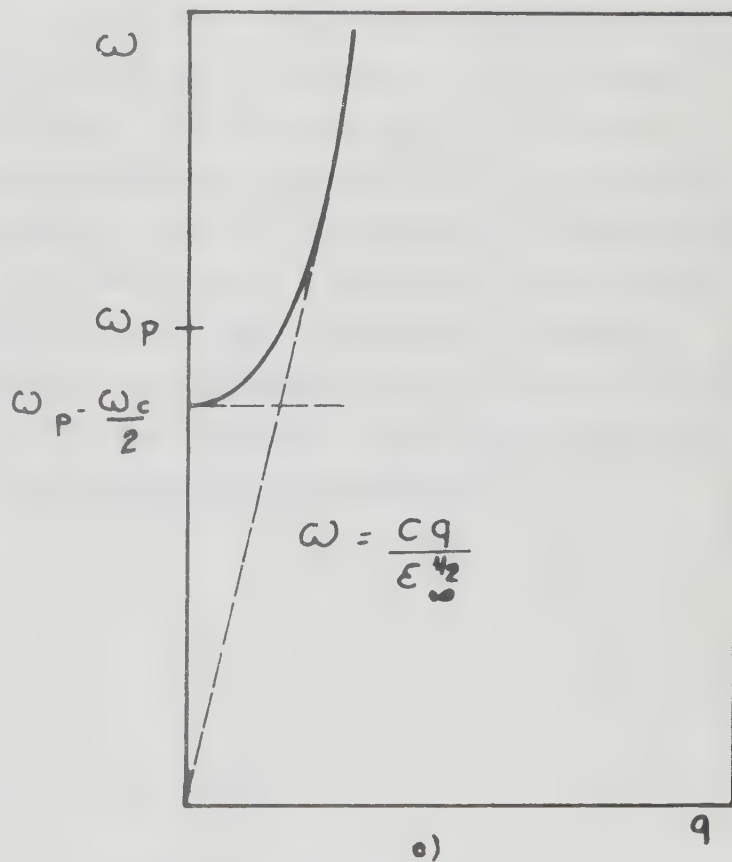


a)

$H \neq 0$
 $H \parallel q$



b)



c)

Plasmons, effet cyclotron et effet Polariton

Fig. 12

Une densité faible de porteurs libres est $n < N$; N étant le nombre de dipôles ioniques dans la structure des composés III-V

$$N = \frac{4}{a^3} \times 2$$

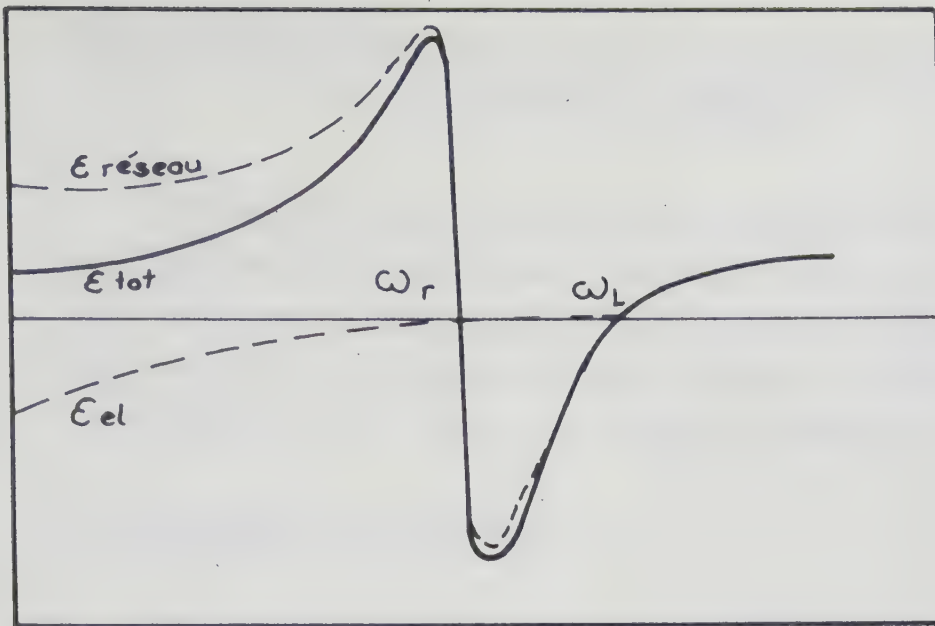
Si $a \sim 6 \text{ \AA}$ $N \sim 5 \cdot 10^{23}$ dipôles/cm³ et le rapport $\omega_p/\Omega = (n/N)^{1/2}$.

Selon le dopage la constante diélectrique du cristal est modifiée. La température et les impuretés produisent aussi le même effet.

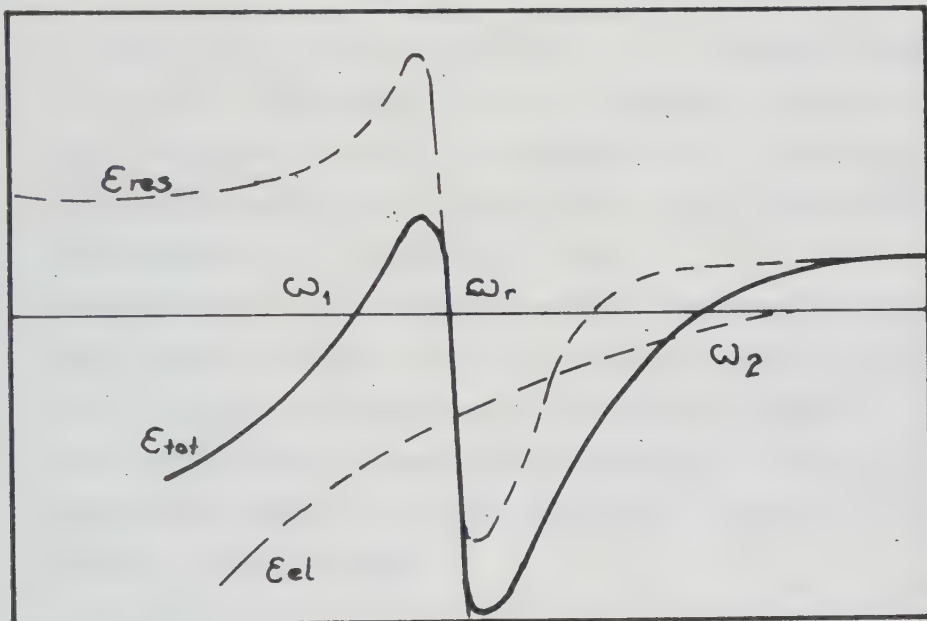
Fig 13 représente les constantes diélectriques des électrons, du réseau et de l'ensemble ϵ_{tot} . Le zéro de la constante diélectrique ϵ_{tot} correspond aux oscillations collectives; il y a un couplage des phonons optiques longitudinaux et des plasmons, et la fréquence ω_L est doublée en deux fréquences ω_1 et ω_2 .

Dans ces conditions, l'effet polariton associé aux phonons transverses est affecté par l'existence des porteurs libres puisque la constante diélectrique est différente. Si on applique un champ magnétique au système il y a possibilité de couplage entre les excitations du solide possédant un caractère d'onde de polarisation transverse et le champ électromagnétique. Ce cas n'est pas étudié par la suite. Nous opérons en absence de champ magnétique et avec des cristaux non dopés. Ces couplages complexes ont été étudiés par S. Isawa, Y. Sawada, E. Bernstein, E.D. Palik¹⁷.

a) $n \ll N$



b) $n \sim N$



couplage phonons - plasmons

Fig. 13

EXCITATION COHERENTE DES POLARITONS par les TECHNIQUES
de l'OPTIQUE NON-LINEAIRE

L'étude des polaritons associés aux phonons optiques peut s'effectuer par plusieurs méthodes ; les plus classiques sont les méthodes infrarouge et l'effet Raman spontané. Le choix de l'une de ces méthodes dépend du mode de phonon étudié et de l'existence ou non d'un centre de symétrie.

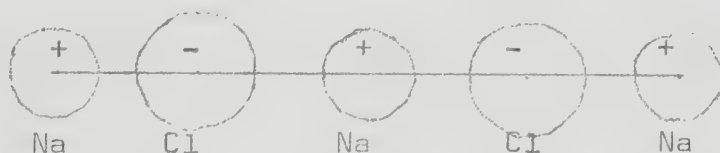
1. Absorption infrarouge.

Une onde électromagnétique est absorbée par un cristal ionique aux fréquences voisines de la fréquence de réseau ω_{TO} . Cette absorption est proportionnelle à la quantité (2.1)

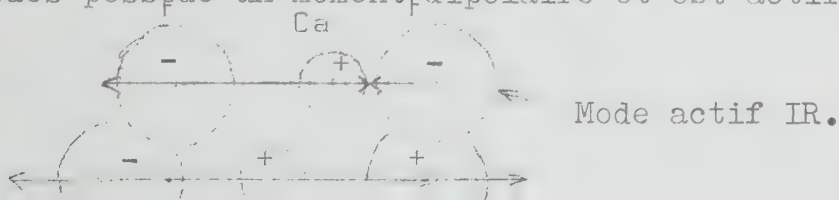
(2.1)
$$A \approx |P \cdot E|^2$$

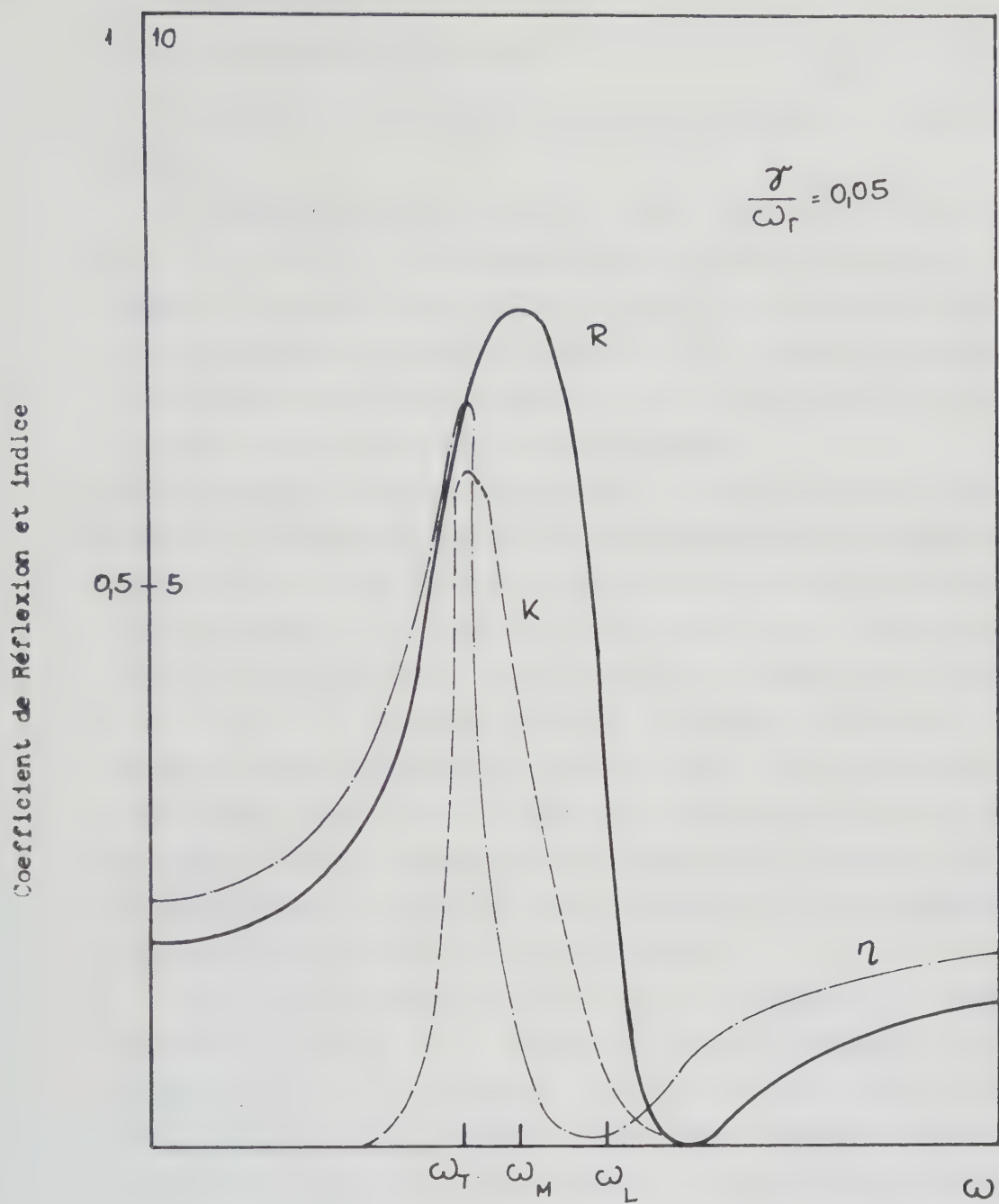
P étant le moment dipolaire et E le champ électrique de l'onde. Cette expression met en évidence les deux conditions pour qu'il puisse y avoir une absorption : existence d'un moment dipolaire associé au déplacement des particules chargées et composante de P parallèle à E.

Par exemple, un cristal de ClNa satisfait à ces conditions. Les atomes situés sur une chaîne atomique sont tels que chacun d'eux est situé sur un centre de symétrie ; le déplacement des atomes brise cette symétrie et il apparaît un moment dipolaire associé aux phonons TO. Ce mode de vibration est actif à l'infrarouge.



Pour Ca F₂, il y a trois atomes par maille élémentaire donc deux modes possibles de vibration TO. Un seul de ces deux modes possède un moment dipolaire et est actif à l'infrarouge





Absorption infrarouge du réseau

Fig. 14

Pour le diamant il y a un mode TO inactif car le déplacement n'induit pas au premier ordre par rapport aux déplacements de moment dipolaire.

Ceci correspond au cas où $M^0 = 0$ et $\frac{\partial M}{\partial Q} = e_i^* = 0$

cf (1.32)2. L'effet d'absorption infrarouge est nul au premier ordre.

L'absorption infrarouge a lieu sans changement de fréquence $\sim \omega_{TO}$ et sans changement de direction $\vec{q}$.

Dans un cristal cubique, le tenseur de la masse effective n'a qu'une composante indépendante e_i^* donc l'intensité de l'absorption est indépendante de la direction de l'onde par rapport aux axes cristallographiques.

Ces mesures d'absorption peuvent s'effectuer sur des lames minces ; on étudie alors la transmission d'une onde électromagnétique par un système analogue à un Fabry-Perrot. En incidence oblique il existe une composante de la polarisation associée aux excitations longitudinales (parce que l'épaisseur $d < \lambda$ longueur d'onde ou encore $qd < 1$ et celle-ci peut interagir avec le champ. Le spectre de transmission donne donc deux minima aux fréquences ω_{TO} et ω_{LO} . Cependant cette technique est imprécise lorsque les effets de réflexion ne sont pas négligeables. De ces mesures on peut remonter à la constante diélectrique.

On peut également opérer sur un échantillon épais et effectuer des mesures de réflexion sur une surface polie, en supposant que le polissage ne perturbe pas l'état cristallin au voisinage de la surface. Les atomes de la surface ne sont pas liés à leurs voisins comme à l'intérieur et il peut y avoir des anharmonicités dues à la présence de cette surface. Au voisinage des fréquences ω_{TO} et ω_{LO} le coefficient de réflexion subit une anomalie. Le pic de réflexion est d'autant moins abrupt que l'absorption est forte (cf fig. 14).

Pour un système dispersif il existe une relation entre les parties réelles et imaginaires des variables le caractérisant. La connaissance de l'amplitude de la réflexion permet d'en déduire la phase et par suite les parties réelles et imaginaires de l'indice n ou de la constante diélectrique.

Ce type de calcul repose sur la relation de Kramers Kronig²². Nous indiquons brièvement les relations principales. Soit R le coefficient de réflexion en intensité, ρ le module du coefficient de réflexion de l'amplitude et ϕ le changement de phase à la réflexion.

$$R(\omega) = \rho^2(\omega) = \frac{(\eta(\omega) - 1)^2 + K^2(\omega)}{(\eta(\omega) + 1)^2 + K^2(\omega)}$$

$$\zeta(\omega) = \rho(\omega) \exp i \phi(\omega)$$

$$\log \zeta = \log \rho + i \phi = \frac{1}{2} \log R + i \phi$$

Et la relation de Kramers-Kronig :

$$\phi(\omega_0) = - \frac{2\omega_0}{\pi} \rho_f^2 \int_0^\infty \frac{\log R(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega$$

D'où les valeurs cherchées pour l'indice :

$$(2.2) \quad \begin{aligned} n &= \frac{1 - K}{R + 1 - 2R^{1/2} \cos \phi} \\ K &= \frac{2R^{1/2} \sin \phi}{R + 1 - 2R^{1/2} \cos \phi} \end{aligned}$$

Ces études d'absorption permettent de mettre en évidence des bandes de combinaison de phonons et d'étudier les mécanismes d'absorption. L'étude directe de l'absorption à des fréquences supérieures à quelques dizaines de microns est délicate (sources de faible luminance aux vapeurs de mercure, détecteur pneumatique synchrone). Il est difficile de déterminer avec précision les fortes absorptions soit par la méthode des couches minces ou soit par celle de l'analyse de la réflexion.

2. L'effet Raman spontané.

a) Effet du premier ordre.

C'est un effet de diffusion inélastique de la lumière par un milieu dont la polarisabilité électronique varie avec le déplacement des noyaux.

Développons la polarisabilité en fonction des déplacements :

$$(2.3) \quad \alpha = \alpha^0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} dQ_j + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_i \partial Q_j} dQ_i dQ_j$$

Le moment dipolaire induit par l'application d'un champ électrique $\hat{e}$, $E_0 \exp i (\underline{k} \cdot \underline{z} - \omega t)$ s'écrit :

$$P = \hat{e} \propto E_0 \exp i (\underline{k} \cdot \underline{z} - \omega t)$$

Pour un mode de vibration déterminé, et si la dérivée $\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \neq 0$, la polarisabilité est modulée à la fréquence du phonon corres-

pendant et comprend un terme $\propto^1 \exp i (q \cdot z - \omega t)$

La polarisation induite dans le milieu rayonne donc deux ondes de fréquence $\omega_d = \omega \pm \omega_q$ avec les vecteurs d'onde $\underline{k}_d = \underline{k} \pm \underline{q}$

L'intensité rayonnée est proportionnelle à :

$$(2.4) \quad |\hat{e}_d \cdot \chi_q^1 \cdot \hat{e}_i|^2 E_0^2$$

χ^1 étant la variation au premier ordre en déplacement de la susceptibilité électronique.

Si le phonon considéré est tel que la variation de susceptibilité est quadratique par rapport aux déplacements $\chi_q^1 = 0$ et l'effet Raman du premier ordre est nul. C'est le cas lorsque les atomes d'une chaîne sont situés sur un centre de symétrie ; par exemple NaCl.

Le diamant, inactif à l'infrarouge donne un effet Raman car les atomes ne sont pas situés à un centre de symétrie.

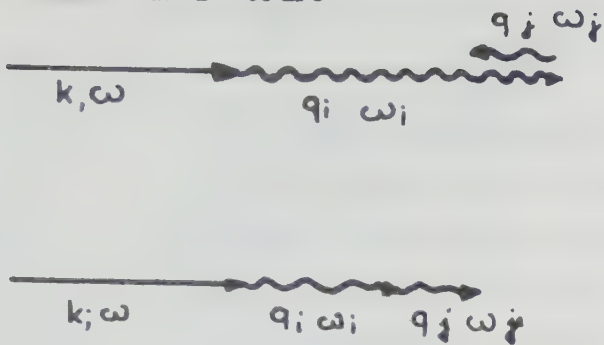
Un phonon TO ou LO peut donner un effet Raman cela dépend des éléments du tenseur χ_q^1 et de la forme bilinéaire (2.4). Ces variations de diffusion avec la direction permettent de remonter à la symétrie du centre diffuseur. Le tenseur χ_q^1 est du troisième ordre, et pour des cristaux cubiques il ne possède qu'un élément indépendant. La forme de ce tenseur pour le groupe $\bar{4}3m$ est donnée dans le chapitre III. Dans le tableau suivant sont résumés l'existence des effets IR ou Raman du premier ordre.

Corps	Effet Raman	Effet IR	Symétrie
NaCl	0	1	Atomes aux centres de symétries $e^* \neq 0$
Diamant	1	0	Centres de symétries entre les atomes. $e^* = 0$
CaF ₂			
Mode $\leftarrow \rightarrow \leftarrow$	0	1	pas de centre de symétrie
Mode $\leftarrow \rightarrow$	1	0	Ca centre de symétrie $e^* \neq 0$
Composés III-V	1	1	pas de centre de symétrie, liaison telle que $e^* \neq 0$

Absorption Infrarouge

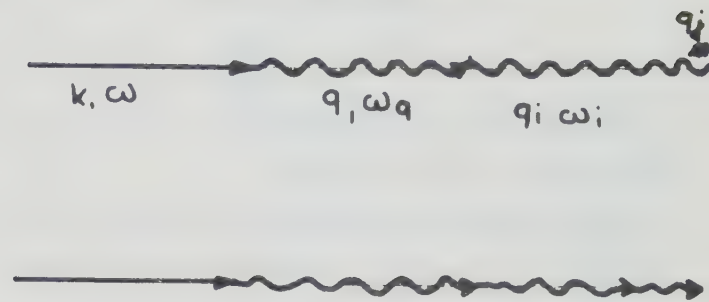
Direct

Moment du 2^e ordre



Indirect

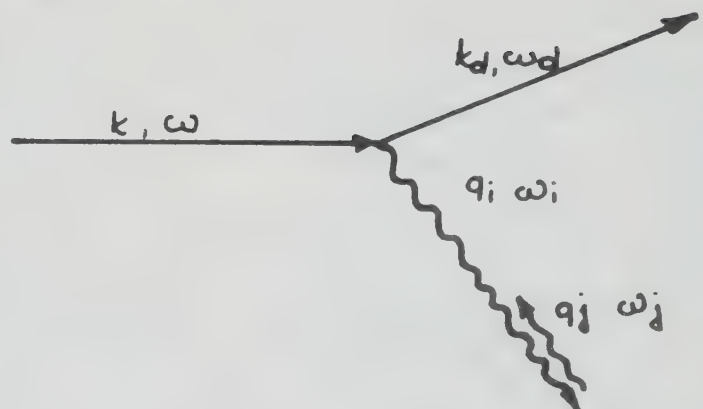
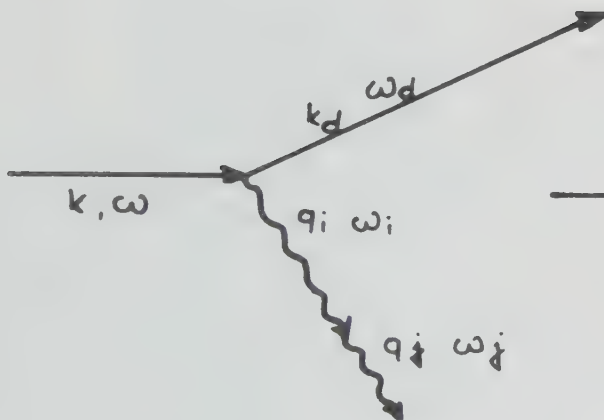
Forces anharmoniques



Effet Raman

Direct

Polarisabilité du 2^e ordre



Indirect

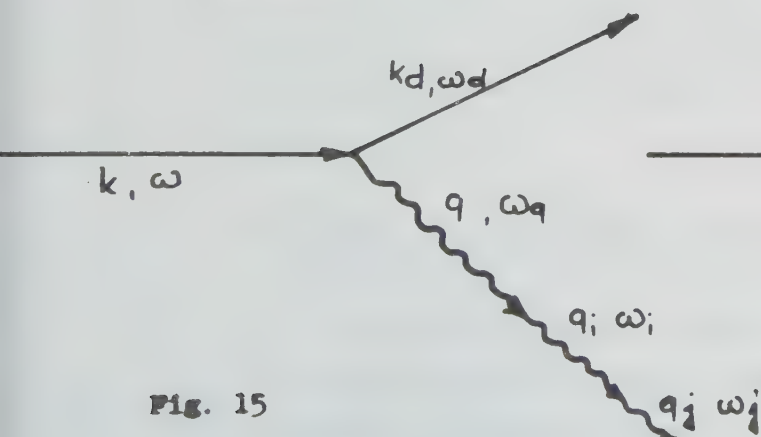


Fig. 15

b) Effets du deuxième ordre

Les effets IR et Raman précédemment décrits impliquent dans le transfert d'énergie, un seul phonon. L'existence de ces effets est liée aux conditions nécessaires respectivement

$$\frac{\partial M}{\partial Q_i} = e^* i \neq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \sim \chi^1 q \neq 0.$$

Dans le développement du moment électrique de (1.32)1b et de la polarisabilité de (2.3) on peut faire intervenir les termes suivants mettant en jeu simultanément deux phonons i et j de fréquence ω_i et ω_j de vecteur d'onde q_i et q_j les transferts d'énergie correspondants sont du deuxième ordre. Les règles de sélection sont différentes de celles du premier ordre de 2.a).

Absorption Infrarouge du 2^e ordre

$$(2.5) \quad \omega = \pm \omega_i \pm \omega_j \quad \underline{k} = \pm q_i \pm q_j$$

Effet Raman du 2^e ordre

$$\omega_d = \omega \pm \omega_i \pm \omega_j \quad \underline{k}_d = \underline{k} \pm q_i \pm q_j$$

Certains cristaux, les composés III-V par exemple donnent lieu simultanément aux effets des deux ordres.

L'existence des moments du 2^e ordre ou de la polarisabilité Raman du 2^e ordre ne donne pas toutes les possibilités des transferts d'énergie. Excité par effet Raman ou par absorption IR le phonon peut se coupler avec d'autres phonons par l'intermédiaire de forces anharmoniques ²⁴ et ²⁵. Les règles de sélections sont analogues à (2.5) et c'est seulement l'intensité respective qui diffère ; encore que les contributions relatives soient difficiles à attribuer à chacun des deux phénomènes puisque les états initiaux et finaux sont identiques en fréquences et secteurs d'ondes. Le chapitre III discute, dans le cas du GaP, les effets à deux phonons au voisinage de la fréquence ω_{to} . La figure 15 schématise ces transferts d'énergie électromagnétique-phonons.

3. Méthodes d'optique non-linéaire pour l'étude des phonons.

Les interactions non-linéaires de plusieurs champs intenses fournissent d'autres méthodes pour exciter des phonons optiques. On peut citer en référence les effets suivants :

C'est un effet non-linéaire du deuxième ordre dépendant de la susceptibilité non-linéaire du second ordre $\chi^{(2)}(\omega \pm \omega_0, \omega, \omega_0)$ ω_0 représentant une fréquence inférieure à ω ; l'électro-réflexion, qui consiste à étudier la réflexion infrarouge du cristal soumis à un champ électrique de basse fréquence ($< \omega_0$)

b.) L'effet Raman stimulé . Cet effet est discuté dans la deuxième partie. Il est utilisé pour exciter les vibrations moléculaires d'un gaz. Il a été utilisé par Giordmaine³², dans un solide (LiNbO_3) pour exciter les polaritons. Les vecteurs $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}_d$ devant être presque colinéaires en raison des sources cohérentes utilisées, cette technique ne permet pratiquement que l'excitation des polaritons ayant un vecteur d'onde soit à 0° soit à 180° de la direction $\mathbf{k}$. De plus elle est liée à l'existence d'un seuil élevé.

c.) Le mélange de deux fréquences dont $\omega_q \sim \omega_0$ $\omega \gg \omega_0$ Cet effet non-linéaire met en jeu la susceptibilité du second ordre $\chi^{(2)}(\omega - \omega_q, \omega, \omega_q)$ et a été étudié par Faust et Henry³³, il est complémentaire de la possibilité d'excitation des polaritons décrite ci-dessous en d.

d.) Cette autre méthode consiste à faire interagir deux ondes dont la différence de fréquence est proche de la résonance de réseau ; c'est un mélange résonant de deux ondes ou encore appelé excitation cohérente^{39,34,38}. Cette méthode d'excitation a été proposée par F. de Martini pour l'excitation des polaritons³⁵; nous est décrite en II.4 et utilisée dans la partie expérimentale.

La figure 16 présente de manière schématique les diverses méthodes permettant l'excitation des phonons optiques-polaritons.

e.) Définition de l'Energie Libre.

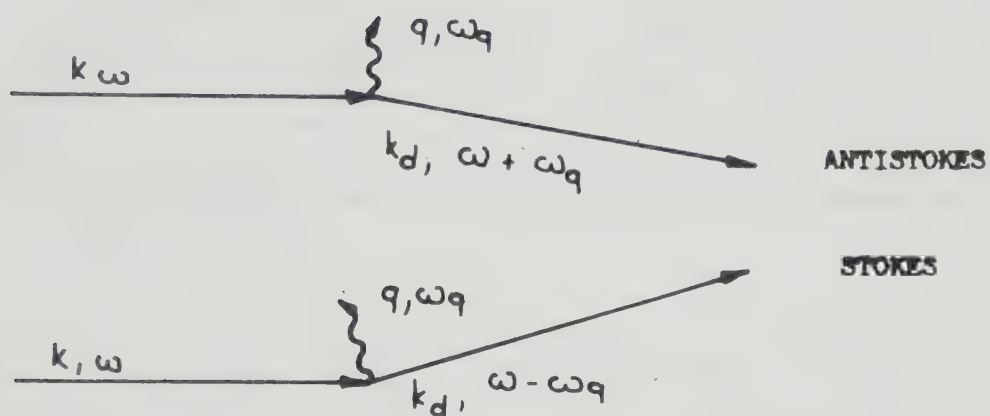
Dans le chapitre I, nous étions dans un cas où les champs appliqués étaient faibles devant les champs atomiques. Les déplacements des noyaux et des électrons étaient faibles et l'approximation linéaire pour la polarisation et les forces de rappel équations (1.43) 1 et 2 suffisait pour décrire les propriétés mécaniques simples du système. L'application de champs intenses modifie les constantes du système en faisant apparaître les termes non-linéaires liés aux déplacements de grande amplitude des noyaux et des déformations des couches électroniques.

TRANSFERTS D'ENERGIE LUMINEUSE SUR LES MODES POLARITONS

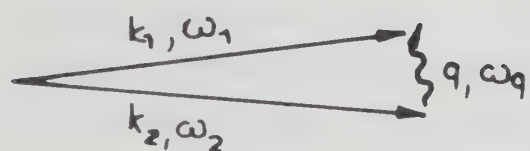
INFRAROUGE



RAMAN SPONTANÉ



EXCITATION COHERENTE



EFFET RAMAN STIMULÉ

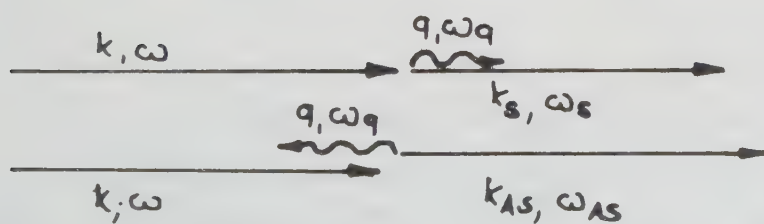


Fig. 16

Le traitement général des non-linéarités a été établi dans la théorie des susceptibilités par J. Armstrong, N. Bloembergen, J. Duc, Pershan²⁸.

Cependant, pour conserver une présentation simple des phénomènes nous continuerons à garder le formalisme de l'oscillateur harmonique, tout en précisant que celui-ci convient davantage aux descriptions des mouvements ioniques ; les non-linéarités électroniques étant mieux décrites par la théorie quantique des susceptibilités. Nous allons mettre en évidence les termes anharmoniques du potentiel.

La partie linéaire de l'énergie libre du cristal pour N liaisons peut s'écrire :

$$(2.6)1 \quad U = - \left(-\frac{1}{2} \omega_{ro}^2 N Q^2 + e_t^* N Q E_0 + \frac{1}{2} \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} E_0^2 \right)$$

La polarisation peut être définie comme une dérivée partielle de U

$$P = - \frac{\partial U}{\partial E} = e_t^* N Q + \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} E_0$$

La force à laquelle est soumise l'oscillateur étant définie comme la dérivée partielle :

$$F = - \frac{\partial U}{\partial Q} = -\omega_{ro}^2 Q + e_t^* E_0$$

Nous allons généraliser l'énergie libre en la développant jusqu'au troisième ordre (D. Kleinman²⁹). Les coefficients sont pris indépendants de la fréquence, ce qui est approché. Cette méthode néglige leur dispersion ; mais en définissant le domaine de fréquence qui nous intéresse on peut les considérer constants avec une assez bonne approximation lorsqu'on est loin des fréquences de transition. Leur expression correcte se déduirait de la théorie générale des susceptibilités.

Ecrivons l'énergie libre sous la forme (2.6)2, pour la partie anharmonique, en se limitant au troisième ordre :

$$(2.6)2 \quad U^{NL}(Q, E) = (f_1 Q^3 + f_2 Q^2 E + N d Q Q E^2 + d E E^3)$$

$$(2.7) \quad \text{avec} \quad P^{NL} = - \frac{\partial U^{NL}}{\partial E} \quad \text{polarisation non-linéaire}$$

$$(2.8) \quad \text{et} \quad F^{NL} = - \frac{\partial U^{NL}}{\partial Q} \quad \text{force non-linéaire}$$

Les termes successifs de (2.6)2 représentent dans l'ordre : l'anharmonicité de la force de rappel, le moment électrique du deuxième ordre, un terme d'effet Raman, un terme de non-linéarité de la polarisation électronique.

En fait le terme Raman comprend aussi un terme en E^4 dans $\chi^{(2)}$. Si le cristal avait un centre de symétrie, ce serait ce terme seul qui donnerait l'effet Raman. Dans le cas des composés III-V les susceptibilités non-linéaires du deuxième et troisième ordre ne sont pas nulles. L'expérience de Faust et Henry, Eich³³, met en évidence une très forte résonance de $\chi^{(2)}$ et les valeurs théoriques et expérimentales sont en bon accord. Nous ne tiendrons pas compte des effets dus à la susceptibilité du troisième ordre.

Nous conservons donc uniquement les termes $\chi^{(2)}$ de (2.6)2. Le rapport des masses électrons/ion $m/M \approx 10^{-4}$ ainsi que le rapport des fréquences électroniques de transition aux fréquences de réseau sont tels que selon le domaine des fréquences des champs appliqués certains termes seuls sont prépondérants. Si $x(\omega)$ et $Q(\omega)$ désignent des déplacements électroniques et ioniques à la fréquence ω on peut admettre que si $\omega \sim \omega_0$ $x(\omega) \approx Q(\omega)$ mais aux fréquences optiques $\omega \gg \omega_0$ $x \sim \frac{M}{m} Q \sim 10^4 Q$. Dans tous les termes de (2.6)2 ne sont à conserver que les combinaisons du troisième degré des champs et des déplacements tenant compte de ces ordres de grandeur.

f.) Description de l'expérience de Faust et Henry sur le GaP.

En tenant compte de ces remarques, le mélange d'une onde optique $\omega \gg \omega_0$ et d'une onde infrarouge $\omega_q \approx \omega_0$ (expérience Faust et Henry) conduit à la polarisation de fréquences Stokes $\omega_s = \omega - \omega_q$ suivante :

$$(2.9) \quad P^{(2)}(\omega_s) = [d_e E(\omega_q) + NdQ Q(\omega_q)] e^{i\omega_s t}$$

Au voisinage de la résonance ω_0 , Q et E sont reliés par l'équation d'oscillateur harmonique (1.60).

On peut donc éliminer Q de (2.9) et faire apparaître dans la susceptibilité du 2^e ordre un terme électronique non résonant et un terme ionique résonant.

$$(2.10) \quad \chi^{(2)}(\omega_s = \omega - \omega_q, \omega, \omega_q) = d_e \left[1 + \frac{NdQ}{d_e} \frac{e^*}{P} \frac{\omega_{r0}^2}{\omega_{r0}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \right]$$

L'intensité stokes diffusée est de la forme

$$(2.11) \quad I(\omega_s) = |\chi^{(2)}|^2 I^2(\omega) I^2(\omega_q) -$$

Cette théorie permet de calculer le coefficient $C = \frac{Ndq}{d\epsilon} \frac{e^*}{r}$ en faisant le rapport des intensités Raman spontanée obtenues par diffusion sur les modes LO et TO. Dans ce cas les amplitudes de $E(\omega_q)$ et de $Q(\omega_q)$ sont déterminées par la fluctuation de point zéro et par l'agitation thermique.

L'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques obtenues pour (2.11) permettent de conclure plusieurs points, La susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$ permet d'expliquer pour le cristal des groupes III-V GaP à la fois la diffusion Raman et le mélange de fréquences. Les coefficients $d\epsilon$ et dQ sont constants. La partie résonante de $\chi^{(2)}$ provient de la contribution ionique seule introduite par le rapport $\frac{Q(\omega_q)}{E(\omega_q)}$. La faible dispersion des coefficients de l'énergie libre va nous permettre d'utiliser ce formalisme pour décrire la méthode de l'excitation cohérente.

4. Méthode de l'excitation cohérente .

Dans cette partie, une théorie simplifiée de l'excitation des polaritons par la méthode de l'excitation cohérente est présentée.

Les phonons optiques des semi-conducteurs III-V donnant lieu à un effet Raman du premier ordre, leur excitation peut être réalisée par le battement de deux ondes optiques intenses dont les fréquences sont séparées par la fréquence du phonon. Nous avons vu que les phonons transverses donnent l'effet polariton, par suite les bandes de fréquences où l'on peut réaliser cette excitation sont situées dans les limites $(0, \omega_{TO})$ et (ω_{LO}, ∞) .

Cette technique d'excitation peut être rapprochée de celle qui est utilisée dans la deuxième partie expérimentale chap.IV, c'est-à-dire de l'excitation moléculaire cohérente produite par effet Raman stimulé. Dans ce dernier cas on excite le premier mode de vibration de la molécule. cf Fig. 16.17.

Le but poursuivi est la détermination quantitative des relaxations des vibrations ainsi excitées. Ceci conduit pour

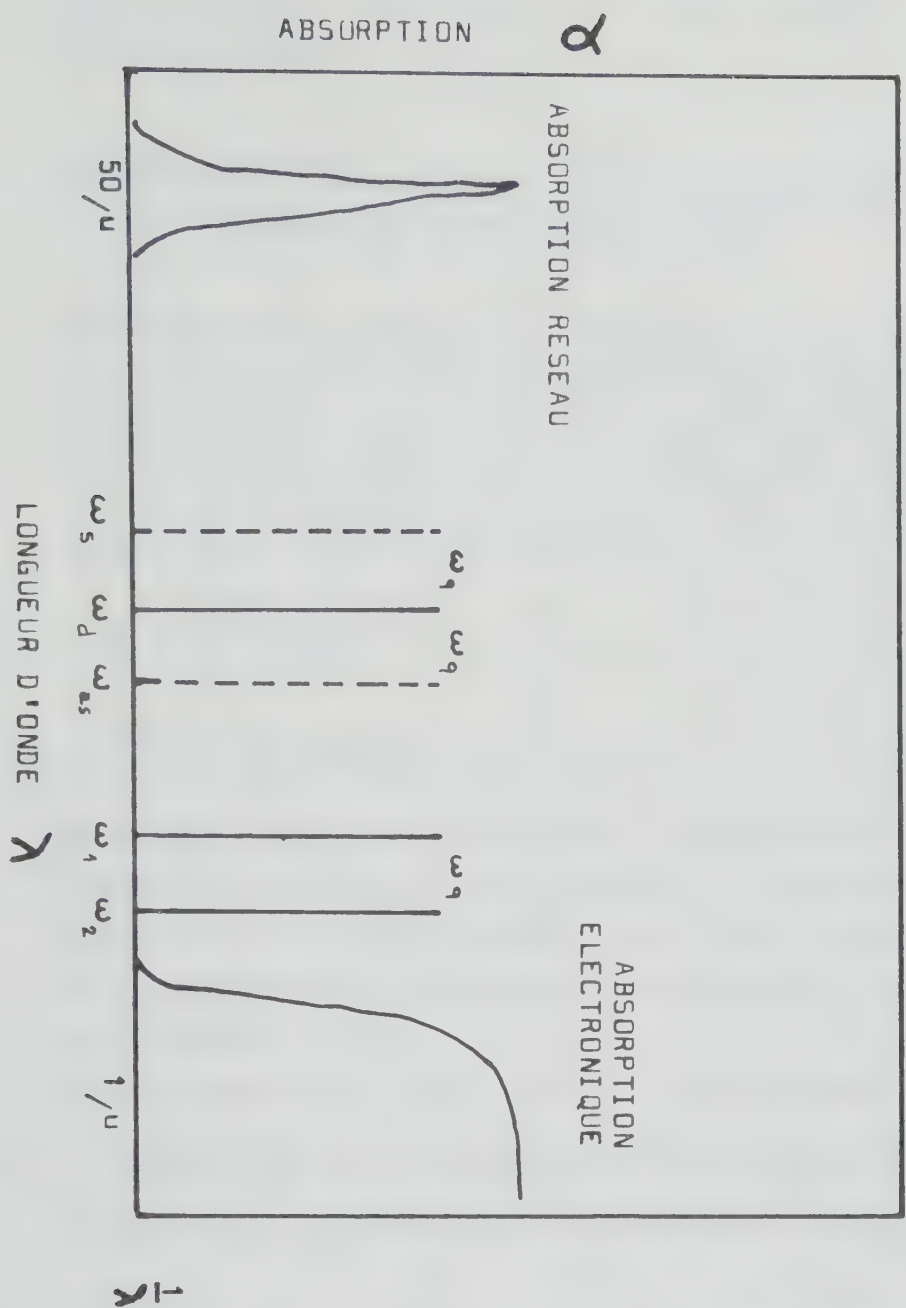


FIG. 17

les cristaux à des mesures d'absorption des polaritons. Les résultats expérimentaux sont discutés chap.III. Pour les gaz ceci conduit à des mesures de relaxation des vibrations moléculaires chap.V.

- a) Calcul de l'intensité de l'onde de polarisation et du champ électromagnétique infrarouge rayonné.

Les deux ondes intenses de fréquences ω_1, ω_2 sont envoyées sur le milieu. Leur fréquence est très supérieure à ω_0 et inférieure aux fréquences des transitions électroniques, Fig. 17. On les représente sous forme d'ondes planes polarisées, $\hat{e}_1, \hat{e}_2$ étant les directions de polarisation.

$$(2.12) \quad \underline{E}_1(z, \omega_1) = \hat{e}_1 A_1(z, \omega_1) e^{-i \underline{k}_1 \cdot \underline{z}}$$

$$(2.13) \quad \underline{E}_2(z, \omega_2) = \hat{e}_2 A_2(z, \omega_2) e^{-i \underline{k}_2 \cdot \underline{z}}$$

Au second membre de l'équation d'oscillateur harmonique (1.60) figurent deux forces. La première est due au champ électrique rayonné par l'onde de polarisation (2.7), la deuxième est une force non-linéaire résultant du battement des deux ondes E_1 et E_2 (2.8).

D'où l'équation (1.60) avec le second membre

$$(2.14) \quad -\omega_q^2 Q - i\Gamma\omega_q Q + \omega_{\tau_0}^2 Q = \frac{1}{\nu} (e^* E(\omega_q) + F^{NL}(\omega_q))$$

On peut faire apparaître l'opérateur différentiel R_q

$$(2.15) \quad R_q = -\omega_q^2 - i\Gamma\omega_q + \omega_{\tau_0}^2$$

et écrire (2.14) sous forme réduite :

$$(2.16) \quad \nu R_q Q = e^* E_q(\omega_q) + F^{NL}(\omega_q)$$

$\omega_q = \omega_1 - \omega_2$ auquel correspond une excitation de vecteur d'onde q_0 définie plus en détail en (2.32).

A cette équation représentant des oscillations forcées on associe l'équation de propagation du champ électromagnétique de vecteur électrique E_q :

$$(2.17) \quad \nabla \times \nabla \times E_q - \frac{\omega_q^2}{c^2} D_q = 0$$

D_q étant le vecteur induction électrique. Cette équation peut se transformer de façon classique en utilisant la relation :

$$\nabla \times \nabla \times E_q = \nabla \cdot (\nabla E_q) - \nabla^2 E_q$$

Le milieu étant cubique et non chargé

$$P_{\text{ext}} = 0 = \text{Div } D_q = \varepsilon(\omega_q) \text{Div } E_q = 0$$

Pour la partie linéaire on peut écrire (2.17) sous la forme

$$\nabla^2 E_q + \frac{\omega_q^2}{c^2} \varepsilon(\omega_q) E_q = 0.$$

L'induction contient en plus des termes de polarisation linéaire, des termes non linéaires qui se comportent comme des termes sources dans l'équation de propagation.

$$D = E + 4\pi P_T$$

$$P_T = P_L + P^{NL}$$

D'où
$$D_q = E_q + 4\pi P_L + 4\pi P^{NL}$$

D'où l'induction s'écrit :

$$(2.18) \quad D_q = \varepsilon(\omega_q) E_q + 4\pi P^{NL}$$

Et l'équation de propagation (2.17) :

$$(2.19) \quad \nabla^2 E(\omega_q) + \frac{\omega_q^2}{c^2} \varepsilon(\omega_q) E(\omega_q) = -4\pi \frac{\omega_q^2}{c^2} P^{NL}(\omega_q)$$

avec $\varepsilon(\omega_q)$ donné par (1.61).

En tenant compte des termes cubiques de l'énergie libre on va pouvoir expliciter P^{NL} et F^{NL} . Les termes qui nous intéressent sont les suivants, compte tenu que E_1 et E_2 sont très intenses. (Les notations sont celles de (2.6)2.

$$(2.23) \quad U^{NL} = - \left\{ d_E E_1 E_2^* E_q^* + N d_Q E_1 E_2^* Q \right\}$$

P^{NL} et F^{NL} sont obtenus par application des dérivations (2.7) et (2.8).

$$(2.24) \quad P^{NL} = - \frac{\partial U}{\partial E_q^*} = d_E E_1 E_2^* = d_E A_1 A_2^* \exp -i(\underline{k}_1 - \underline{k}_2) \cdot \underline{z}$$

$$(2.25) \quad F^{NL} = - \frac{\partial U^{NL}}{\partial Q^*} = N d_Q E_1 E_2^* = N d_Q A_1 A_2^* \exp -i(\underline{k}_1 - \underline{k}_2) \cdot \underline{z}$$

Les équations (2.16) et (2.19) s'écrivent :

$$(2.26) \quad \mu R_q Q = e^* E_q + N d_Q A_1 A_2^* \exp - i(\underline{k}_1 - \underline{k}_2) \cdot \underline{z}$$

$$(2.27) \quad \left(\nabla^2 + \frac{\omega_q^2}{c^2} \epsilon_\infty \right) E_q + \frac{\omega_q^2}{c^2} \frac{1}{e^*} (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega_{ro}^2 Q = - \frac{4M\omega_q^2}{c^2} d_Q A_1 A_2^* \exp - i(\underline{k}_1 - \underline{k}_2) \cdot \underline{z}$$

On peut tirer Q de (2.26) et reporter dans (2.27) ce qui donne après réduction (2.29).

$$(2.28) \quad Q = \frac{e^* E_q}{\mu d_Q} + \frac{N d_Q}{\mu d_Q} A_1 A_2^* \exp - i(\underline{k}_1 - \underline{k}_2) \cdot \underline{z}$$

le deuxième terme montre le couplage résonant des deux ondes.

$$(2.29) \quad \left\{ \nabla^2 + \frac{\omega_q^2}{c^2} \epsilon(\omega_q) \right\} E_q = \beta A_1 A_2^* \exp - i(\underline{k}_1 - \underline{k}_2) \cdot \underline{z}$$

avec β coefficient

$$(2.30) \quad \beta = - \frac{4M}{c^2} \frac{\omega_q^2}{q} \left\{ \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega_{ro}^2 N d_Q}{4M e^* R_q} + d_Q \right\}$$

Cette équation est à comparer à l'équation (2.19); par identification des seconds membres on a :

$$- \frac{4M}{c^2} \frac{\omega_q^2}{q} P^{NL}(\omega_q) = \beta A_1 A_2^* \exp - i(\underline{k}_1 - \underline{k}_2) \cdot \underline{z}$$

La résolution de (2.29) est plus facile si l'on cherche simplement l'amplitude, le terme de phase exponentiel étant fixé $\exp - i(\underline{k}_1 - \underline{k}_2) \cdot \underline{z}$. Cf annexe 3, ^{36,37}.

$$E_q = \hat{e} A(\underline{z}, \omega_q) \exp - i(\underline{k}_1 - \underline{k}_2) \cdot \underline{z}$$

Si l'amplitude ne varie pas trop en valeur relative c'est-à-dire si $q A \gg \nabla A$ la solution de (2.19) peut se mettre sous la forme :

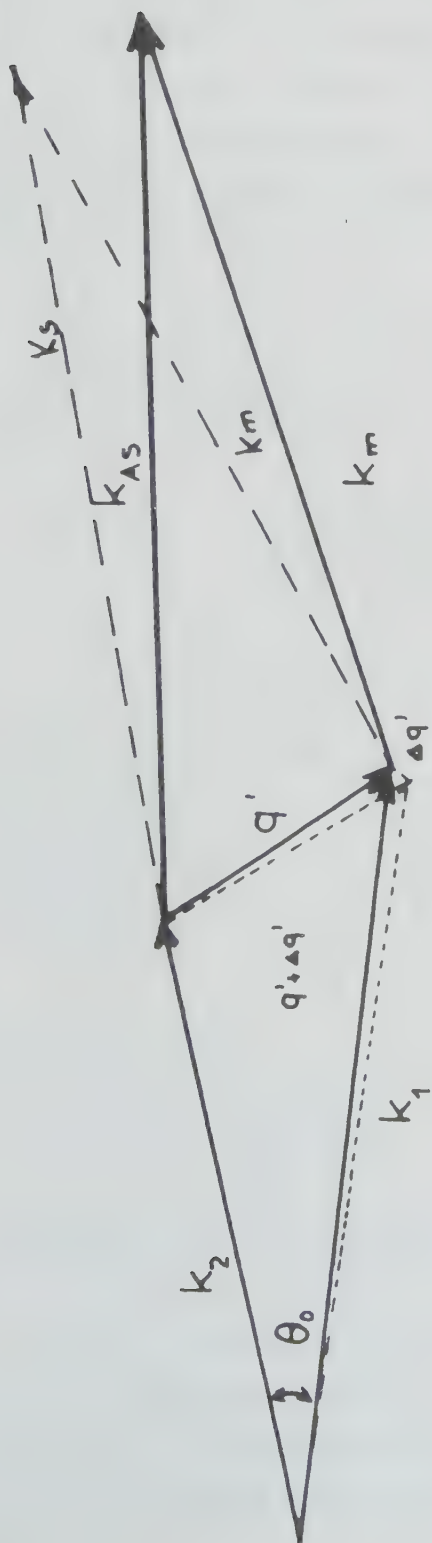
$$(2.31) \quad \nabla A = i \frac{2M}{q} \frac{\omega_q^2}{c^2} (\hat{e} \cdot P^{NL}) e^{-i q \cdot \underline{z}}$$

L'équation (2.31) montre qu'une polarisation longitudinale $\hat{e}$ parallèle à P^{NL} ne rayonne pas. La proximité de la fréquence

ω_{ro} rend $\epsilon(\omega_q)$ complexe à cause des transferts d'énergie vers d'autres modes de vibration (effets à deux phonons). Le vecteur d'onde des polaritons à la fréquence ω_q est complexe Cf (1.62) et on peut écrire :

$$(2.32) \quad \underline{q} = q' + i q''$$

Le champ électrique associé à la polarisation est de la forme :



EXCITATION COHERENTE D'UN POLARITON DE VECTEUR D'ONDE q

DIFFUSION COHERENTE SUR LE POLARITON

SYNCHRONISME DES PHASES :

--- DECALAGE :

Fig. 18

$$(2.33) \quad \underline{E}_q = \hat{e}_q A_q \exp -q'' \cdot \underline{z} \exp -iq' \cdot \underline{z} \exp -i\omega_q t$$

L'équation différentielle donnant A (2.31) s'écrit :

$$(2.34) \quad \nabla \underline{A} = i \frac{2\pi}{q'} \frac{\omega}{c^2} q A_1 A_2^* \exp -i(\underline{k}_1 - \underline{k}_2) \cdot \underline{z} \exp iq' \cdot \underline{z} \exp q'' \cdot \underline{z}$$

L'amplitude de la dérivée $A \hat{e}$, ne varie pas dans l'espace à condition de satisfaire la relation de synchronisme des phases soit

$$\underline{k}_1 - \underline{k}_2 = q'$$

Cette relation exprime la conservation des moments. Si elle n'est pas réalisée l'amplitude des vecteurs oscille et l'énergie en un point est mal définie (par exemple sur la face de sortie du cristal). En pratique il faut tenir compte d'un léger décalage des vecteurs et la relation précédente correspond à la relation (2.35) où $\Delta q' = 0$ cf Fig. 18

$$(2.35) \quad \underline{k}_1 - \underline{k}_2 = q' + \Delta q'$$

La résolution de (2.34) avec les conditions aux limites $E_q = 0$ pour $z = 0$ conduit à

$$(2.39) \quad \underline{E}_q = \frac{16 A_1 A_2^*}{|2 q'| \left\{ |\Delta q'| - \frac{|q''|^2}{2 q'} + i |q''| \right\}} \exp(-i q' \cdot \underline{z}) \times \left\{ \exp(i \Delta q' \cdot \underline{z}) - \exp i - q'' \cdot \underline{z} \right\}$$

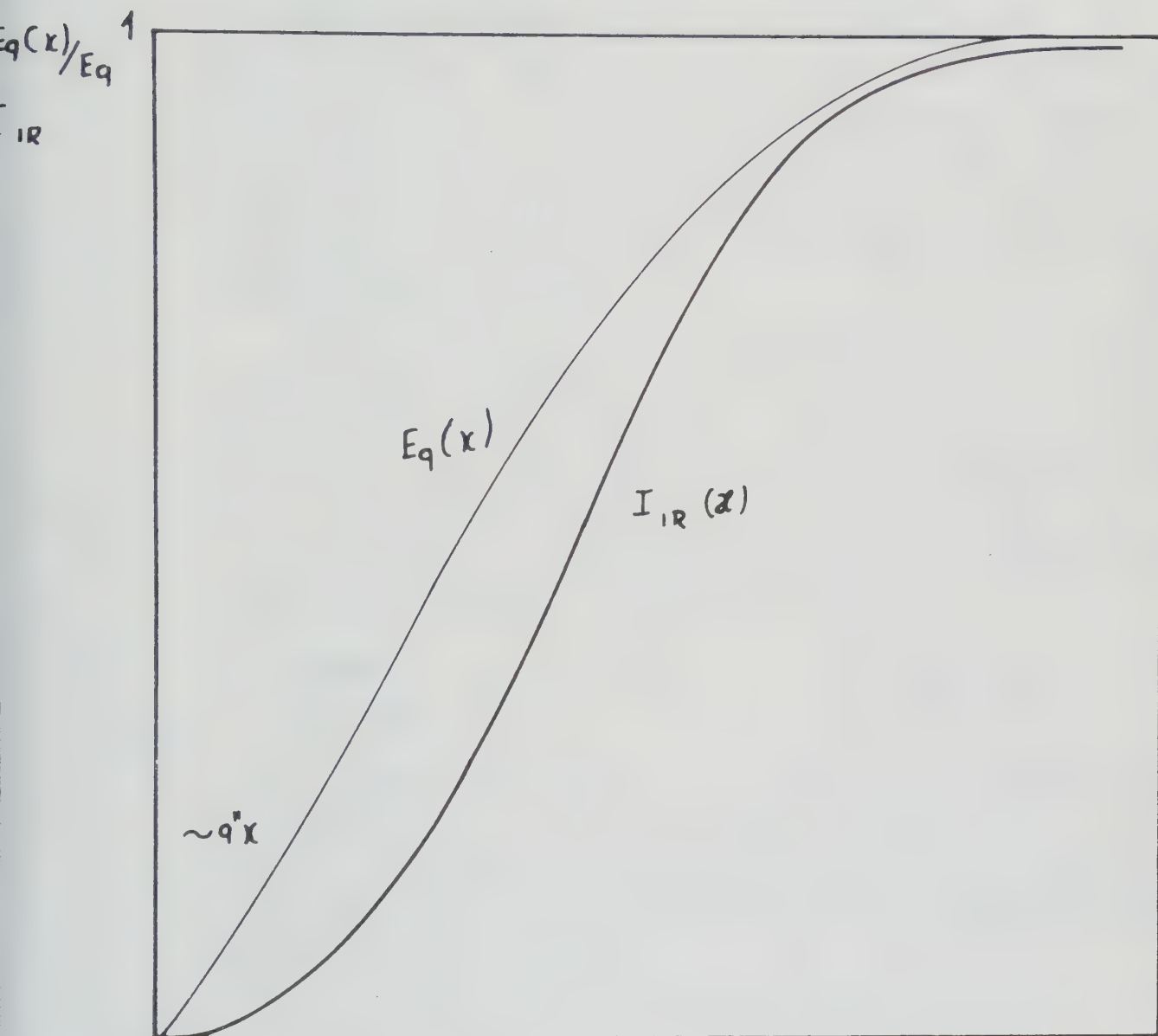
Cette équation montre que pour la condition de synchronisme des phases $\Delta q' = 0$, le champ électrique est maximum et qu'il atteint un palier après un parcours $l \sim \frac{1}{q''}$ c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de l'inverse de l'absorption

$$(2.40) \quad \propto = |2 q''|$$

La figure 19 représente la croissance du champ en fonction de $\propto$, projection du vecteur $\underline{z}$ dans la direction q' . Soit $\gamma = \frac{|q''|^2}{2 q'}$, cette valeur est inférieure à q'' et le dénominateur de (2.39) peut être approché par l'expression dont le module est proportionnel à $\frac{1}{|4 q'|^2 + |q''|^2}$. Ceci montre que l'intensité du champ infrarouge rayonné a une allure Lorentzienne en $\Delta q'$. Si l'on peut faire des mesures directes ou indirectes de ce champ on peut donc atteindre par (2.40) l'absorption du cristal par une méthode ne faisant jouer

AMPLITUDE DU CHAMP ELECTRIQUE
RAYONNE ET INTENSITE

INFRAROUGE



PARCOURS

Fig. 19

aucun rôle à la surface.

b). Détection de l'excitation par diffusion cohérente

Pour étudier les polaritons engendrés dans le cristal, on pourrait mesurer directement le rayonnement infrarouge. L'excitation était réalisée par des impulsions de laser déclenché, l'émission infrarouge ne dure que quelques ns, ce qui rend la détection délicate (utilisation de thermopile).

Dans un premier temps nous avons utilisé une autre méthode ne nécessitant que des moyens de détection courant, (filtres colorés, monochromateur, photomultiplicateur). Cette méthode a été utilisée par Giordmaine et Kaiser³⁹ et leur a permis de mettre en évidence l'excitation d'un mode de vibration de la calcite par effet Raman stimulé.

Il est possible de discuter la diffusion cohérente en utilisant le même formalisme qu'en a). On envoie sur le cristal une troisième onde de fréquence ω_m et de vecteur d'onde $\underline{k}_m$ cf fig 17. Cette onde subit une diffusion inélastique sur l'onde de polarisation du milieu, cette diffusion ayant lieu dans les conditions de synchronisme des phases. On peut distinguer une diffusion Stokes et Antistokes Fig 14.

Stokes	Antistokes
$\omega_s = \omega_m - \omega_q$	$\omega_{As} = \omega_m + \omega_q$
$\underline{k}_1 - \underline{k}_2 = \underline{k}_m - \underline{k}_s$	$\underline{k}_1 - \underline{k}_2 = \underline{k}_{As} - \underline{k}_m$

(2.42)

Cette diffusion permet de sonder le cristal dans la mesure où elle ne perturbe pas l'excitation du milieu produite par les deux ondes ω_1 et ω_2 , ce qui implique les conditions (par exemple pour l'Antistocke)

$$\begin{aligned}
 E_1 E_2^* E_q^* &\gg E_m E_{As}^* E_q^* \quad \text{et} \\
 E_1 E_2^* Q^* &\gg E_m E_{As} Q^*
 \end{aligned}$$

(2.43)

C'est-à-dire que l'énergie libre du cristal U^{NL} n'est pas notablement modifiée car $E_{As} \sim 10^{-3} \text{ à } 10^{-4} E_1$ (résultat expérimental).

On suppose d'autre part que les champs utilisés se situent notablement en dessous du seuil de Raman stimulé, encore que ce risque ne puisse avoir lieu que dans une situation colinéaire fig 11.4.

En général, les faisceaux, pour satisfaire aux conditions de conservation de moment, doivent faire entre eux des angles de quelques degrés et seulement les faisceaux ω_1, ω_2 peuvent créer une excitation à la fréquence ω_q si leur angle $\theta = \theta_0$ est correct Fig 18. On peut donc admettre qu'il ne s'agit pour l'onde $\underline{k}_m, \omega_m$ que d'une diffusion.

b1) Diffusion Antistokes.

L'énergie non-linéaire U^{NL} doit être complétée par les termes

$$(2.44) \quad U^{NL} = - \left\{ d\epsilon E_m E_{as}^* E_q^* + N dQ E_m E_{as}^* Q^* \right\}$$

Le champ E_q est donné par la formule (2.39) pour $x \gg 1/q''$ c'est-à-dire

$$(2.45) \quad E_q = \frac{\beta A_1 A_2^*}{2 |q'| |\Delta q' + i q''|} \exp - i (\underline{k}_1 - \underline{k}_2) \cdot \underline{z}$$

L'équation de propagation du champ Antistokes s'écrit :

$$(2.46) \quad \left\{ \nabla^2 + \frac{\omega_{as}^2}{c^2} \right\} E_{as} = - 4M \frac{\omega_{as}^2}{c^2} \left\{ P^{NL}(\omega_{as}) \right\}$$

$$(2.47) \quad P^{NL} = - \frac{\partial U^{NL}}{\partial E_{as}^*} = \left\{ d\epsilon + \frac{N dQ e^*}{R_q^* N} \right\} E_m E_q^*$$

On cherche E_{as} sous la forme :

$$E_{as}(\omega_{as}, \underline{r}) = \hat{e}_{as} A_{as}(\underline{r}, \omega_{as}) e^{-i \underline{k}_{as} \cdot \underline{z}}$$

Pour résoudre (2.46) on utilise l'équation sur l'amplitude (2.31) soit :

$$\nabla A_{as} = i \frac{2M}{k_{as}} \frac{\omega_{as}^2}{c^2} (\hat{e}_{as} \cdot P^{NL}(\omega_{as}) e^{i \underline{k}_{as} \cdot \underline{z}})$$

Soit

$$(2.48) \quad \nabla A_s = C \exp - i (\underline{k}_1 - \underline{k}_2 + \underline{k}_m - \underline{k}_{as}) \cdot \underline{z}$$

posons de manière analogue à $\Delta q'$

$$\Delta \underline{k}_{as} = \underline{k}_1 - \underline{k}_2 + \underline{k}_m - \underline{k}_{as}$$

$\Delta \underline{k}_{as}$ représente l'écart à la condition de conservation

Si l'on suppose que $\underline{k}_1 - \underline{k}_2 = \underline{q}'$, $\Delta \underline{k}_{as}$ est le vecteur qui ferme le triangle $\underline{q}', \underline{k}_m, \underline{k}_{as}$;

Si $\underline{k}_1 - \underline{k}_2 = \underline{q}' + \Delta \underline{q}'$ le vecteur $\Delta \underline{k}_{as}$ est le vecteur qui ferme le triangle $\underline{q}' + \Delta \underline{q}', \underline{k}_m, \underline{k}_{as}$.

$\Delta \underline{k}_{as} = 0$ lorsque la diffusion est effectuée dans les

conditions de réglage correct du faisceau de mesure km par rapport à la direction du vecteur d'onde de polarisation. Dans cette position la diffusion est maximum. On peut s'en rendre compte en intégrant (2.48) avec la condition aux limites $A_{as}(\omega_{as}, 0) = 0$ Soit

$$A_{as}(\omega_{as}, z) = \frac{C}{2|\Delta k_{as}|} \exp(i \Delta k_{as} z) \sin \Delta k_{as} z$$

L'Intensité sur la face de sortie est donc de la forme (2.48) pour un cristal de longueur l :

$$(2.48) \quad I_{as} = \frac{C^2}{4} l^2 \frac{\sin^2 \Delta k_{as} l/2}{(\Delta k_{as} l/2)^2} = I_{Mas} \frac{\sin^2 x}{x^2}$$

Pour $\Delta k_{as} = 0$ l'intensité est maximum. On observe un maximum si de plus on a la condition $\Delta q' = 0$ alors $I_{as} = I_{MMas}$ L'intensité est proportionnelle au facteur

$$(2.49) \quad I_{as} = \frac{|q''|^2 I_{asMM}}{|\Delta q'|^2 + |q''|^2}$$

Le coefficient C^2 s'écrit en tenant compte de Eq :

$$(2.50) \quad C^2 = \frac{(2M\omega_{as}\omega_q)^4}{C^1 |k_{as}|^2 |q|^2 (|\Delta q'|^2 + |q''|^2)} \left| \left(d\epsilon + Ndq \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega_p^2}{4\pi e^* R_q^*} \right) \left(d\epsilon + \frac{Ndq}{\pi R_q^*} e^* \right) \right|^2$$

b2. Diffusion cohérente stokes.

On peut faire exactement le même traitement à partir de l'énergie U^{NL} ,

$$(2.51) \quad U^{NL} = - \left\{ d\epsilon (E_d E_s^* E_q^* + Ndq (E_d E_s^* Q^*)) \right\}$$

L'intensité diffusée se met sous la forme (2.48) (2.49) et (2.50). Puisque la dispersion des coefficients non-linéaires $d\epsilon$ et dq est supposée faible dans le domaine de fréquences utilisées, le rapport $\frac{I_{as}}{I_s}$ ne dépend que des valeurs

des fréquences ω_{as} , ω_s et des vecteurs d'onde k_{as} et k_s contenus dans C^2 soit :

$$(2.52) \quad \frac{I_{as}}{I_s} = \frac{\omega_{as}^2 n^2(\omega_s)}{\omega_s^2 n^2(\omega_{as})}$$

Aux fréquences ω_{as} et ω_s le cristal est supposé transparent les indices $n(\omega_s) \simeq n(\omega_{as})$ et si $\omega_q \ll \omega_s$ soit

$$\omega_q \sim 300 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_s \sim 15000 \text{ cm}^{-1}$$

$$I_{as} \simeq I_s \left(1 + 4 \frac{\omega_q}{\omega_m} \right) \simeq 1,08$$

donc pratiquement il y a égalité et selon les fréquences q étudiées, l'une ou l'autre des diffusions est utilisable.

La combinaison des méthodes d'excitation cohérente et de diffusion cohérente permet d'obtenir des informations sur les polaritons. Tout d'abord le maximum de l'intensité diffusée est obtenu dans les conditions (2.49) ; ω_q est connu on peut déterminer $|q'|$ donc la relation de dispersion $\omega(q')$. La relation (2.49) indique une dépendance Lorentzienne de l'intensité en fonction de l'accroissement $\Delta q'$ du vecteur $\underline{k}_1 - \underline{k}_2$ par rapport à la situation de diffusion maximum. La largeur de cette Lorentzienne permet de déterminer l'absorption $\alpha(\omega_q) = \frac{1}{2|q''|}$

On suppose que cette résonance est due essentiellement au terme ionique de la susceptibilité linéaire du deuxième ordre et que si la susceptibilité du troisième ordre n'était pas rigoureusement nulle, la diffusion résultante ne modifierait ni la valeur de la résonance ni sa largeur.

Au voisinage de la fréquence ω_{TO} , l'absorption est très forte et il est intéressant d'en connaître la structure pour étudier les mécanismes de l'absorption. Dans le chapitre III nous appliquons cette méthode à l'étude des polaritons dans un semi-conducteur III-V le Phosphore de Gallium et nous discutons les résultats selon les théories sur l'absorption au voisinage de la fréquence TO du réseau.

Chapitre III

METHODE EXPERIMENTALE ET ETUDE D'UN CRISTAL

DE GAP

1. TECHNIQUE EXPERIMENTALE DE REALISATION DES EXCITATIONS COHERENTES

La théorie du chap. II nous a permis de définir une méthode d'excitation. Le problème consiste à produire simultanément deux radiations cohérentes intenses dont la différence des fréquences est égale à la fréquence de l'onde de polarisation que l'on désire exciter. On ne dispose pas couramment, actuellement, de lasers accordables; on aura recours à des techniques de changement de fréquence. Nous utiliserons l'effet Raman stimulé produit à l'aide d'un laser déclenché de puissance supérieure à 20 MW/cm^2 . Cet effet permet des changements de fréquence (variant de 216 cm pour le soufre λ à 4155 cm pour l'hydrogène) avec une conversion d'énergie allant jusqu'à 10^{-1} . Il existe actuellement des sources lumineuses accordables tels les lasers à dye et les oscillateurs paramétriques ^{45 à 48} mais l'énergie émise dans une bande étroite de fréquence est relativement faible, d'autre part il pose le problème de la sélection de la fréquence choisie et du contrôle de sa valeur; tandis que les glissements de fréquence Raman sont définis à l'ordre du cm^{-1} et la réalisation expérimentale est relativement simple à mettre en oeuvre. Nous allons donner quelques précisions sur l'aspect expérimental de l'effet Raman stimulé.

a.) Utilisation de l'effet Raman stimulé comme source

Pour un composé chimique donné, il n'y a en général que la vibration symétrique qui puisse donner l'effet Raman stimulé car cette vibration présente la section efficace de diffusion Raman spontanée la plus grande et la largeur de raie la plus faible. La croissance de l'intensité Raman Stokes est de la forme

$$(3.1) \quad I_s(\lambda) = I_s(0) l^{g\lambda}$$

Le gain étant proportionnel à ⁴² :

$$(3.2) \quad g \sim \frac{1}{V_s^2} \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{1}{\Delta\nu} I_L$$

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est la section efficace de diffusion Raman spontanée de l'ordre de 10^{-29} cm^2 , $\frac{1}{\Delta\nu}$ la largeur naturelle de la raie, V_s la fréquence stokes, I_L l'intensité laser, de l'ordre de 20 MW/cm^2 .

Il existe une émission antistokes correspondant à la diffusion du laser sur le milieu dont la polarisabilité est modulée à la fréquence $\omega_L - \omega_s$. Cette diffusion n'est pas colinéaire au faisceau laser et s'effectue selon un diagramme des vecteurs d'onde analogue à celui de la figure 18

$$(3.3) \quad \underline{k}(\omega_{as}) = 2 \underline{k}(\omega_L) - \underline{k}(\omega_s)$$

L'émission a donc lieu dans les directions parallèles à un cône et n'est pas facilement utilisable puisque étant focalisée, elle donne un anneau lumineux. Cependant dans les gaz les vecteurs de (3.3) sont alignés puisque la dispersion est négligeable et l'émission antistokes peut être utilisée comme source collimatée.

Le tableau 2 (G.Bret⁴⁴) donne les valeurs des largeurs de raies Raman spontané et stimulé pour un gain de l'ordre de $20 \frac{I_{ST}}{I_{SP}} = 10^2$.

On constate un rétrécissement spectral dû au fait que le gain est plus fort au centre de la raie qu'en dehors.

Tableau 2			
Corps	$\Delta \nu \text{ sp. (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta \nu \text{ st}$	gain 20
CS ₂	0,6	0,1	
C ₆ D ₆	3	0,6	
C ₆ H ₅ CH ₃	2,7	0,6	
C ₆ H ₅ NO ₂	11	0,8	
H ₂ basse pression	0,03 avant 0,2 arrière		

b) Corps présentant l'effet Raman stimulé

Les composés organiques donnent des modes de vibration actifs relativement aux liaisons :

C-C (900 à 1500 cm⁻¹)
et

C-H (2000 à 3200 cm⁻¹)

Les composés de corps contenant les éléments S, F, Cl, Br donnent des glissements de fréquence en dehors des intervalles ci-dessus.

En annexe 4 I sont notés 67 corps présentant l'effet Raman stimulé. Le décalage des fréquences entre le laser et l'émission Raman ne permet que quelques possibilités pour un domaine de fréquence ω_q choisi. Aussi utilise-t-on l'effet Raman dans deux corps à la fois en dédoublant le faisceau laser.

Ainsi, par combinaison deux à deux des 67 corps, on obtient environ 2000 couples et les différences de fréquence très voisines. En annexe 4 II sont notés les couples dont les différences de fréquence varient environ de 10 en 10cm^{-1} , de 5cm^{-1} à 4155cm^{-1} . Cette limite Sup étant donnée par l'hydrogène.

Dans toutes ces possibilités , certaines sont plus favorables : corps stables, courants, et dont le seuil Raman Stimulé est compatible avec le laser utilisé.

Du tableau annexe 4 sont extraits les couples qui ont été utilisés pour l'expérience.

Tableau 5.

Excitation cohérente au voisinage du mode TO du GaP.

Corps 1 ω_1	Corps 2 ω_2	$\omega_1 - \omega_2$
Nitrobenzène 1344	Benzène 990	354
Fluorobenzène 1009	Sulfure de Carbone 655	354
Toluène 1004	C S2 655	349
Bromobenzène 1000	C S2 655	345
Nitrobenzène 1344	Toluène 1004	340
Benzène 990	C S2 655	335
Nitrobenzène 1344	Fluorobenzène 1009	335
Benzène Dentéré 944	C S2 655	289
Pentadiène 1655	Nitrobenzène 1344	311

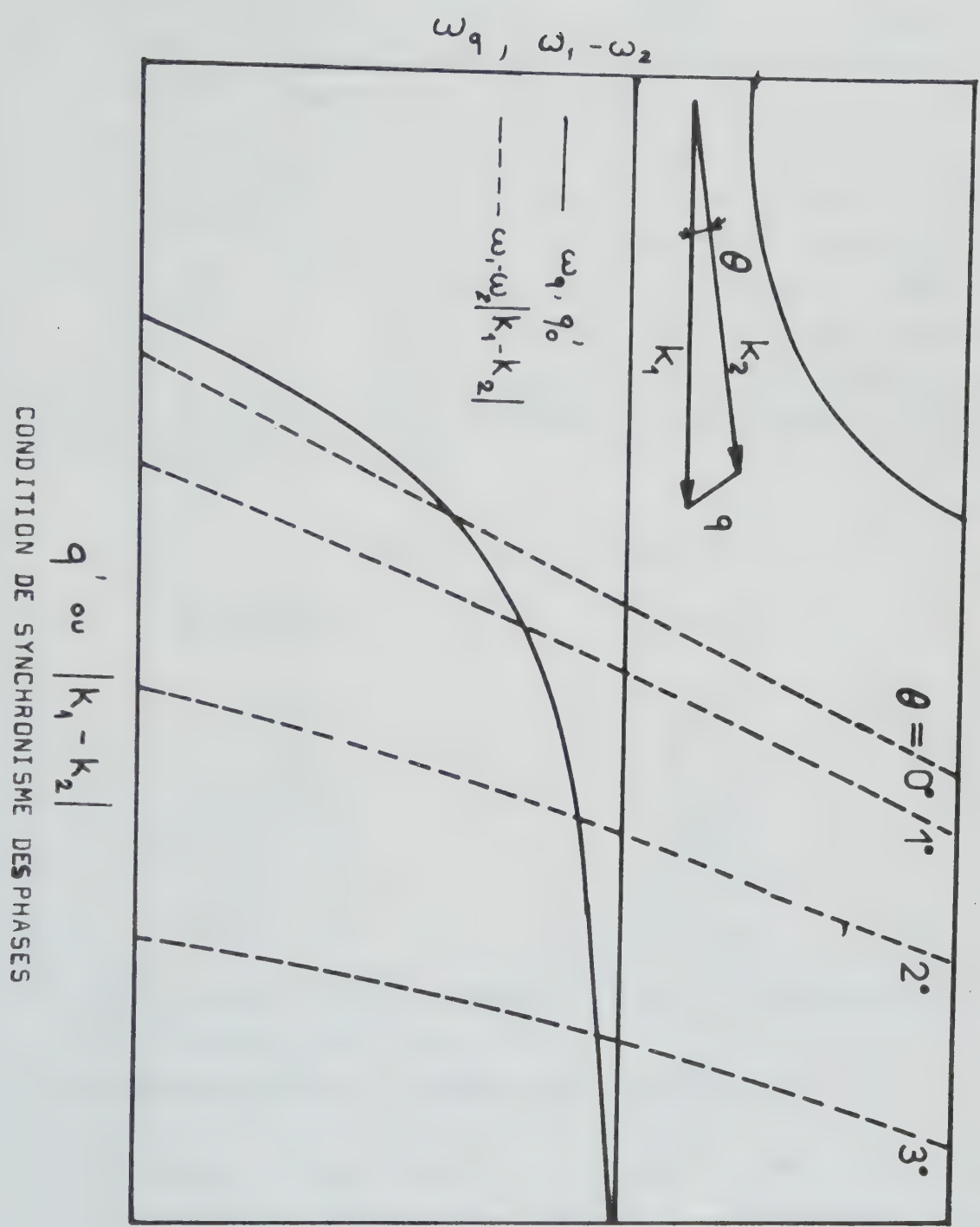


FIG. 20

2. Détermination de la géométrie des excitations.

a.) indice de réfraction du GaP :

La figure 18 schématise les directions des ondes $\omega_1, \omega_2, \omega_m$ et ω_{qs}, ω_s . Les angles sont à déterminer dans le cristal et à transformer du dehors du cristal. Pour calculer les réfractations et les conditions de synchronisme des phases il est nécessaire de connaître la susceptibilité du premier ordre $\chi^{(1)}(\omega)$ de cristal. Des mesures d'indice pour le GaP ont été effectuées, par la méthode du minimum de déviation par Bond⁴¹; Nelson et Turner⁴⁰ ont aussi effectué ces mesures en observant l'influence des impuretés. L'indice varie d'un cristal à l'autre de l'ordre de 0,001 d'une manière uniforme sans qu'il soit possible de corrélérer cette variation aux porteurs libres dûs aux impuretés Te, S, Zn. Le tableau 6 redonne ces mesures avec une précision absolue $\pm 0,001$

Tableau 6. cf Fig. 22

λ en micron	indice n
0,5	3,450
0,6	3,350
0,7	3,244
0,8	3,183
0,9	3,143
1,0	3,120

Pour interpoler aux fréquences qui nous intéressent on utilise la relation (3.3) annexe 5.

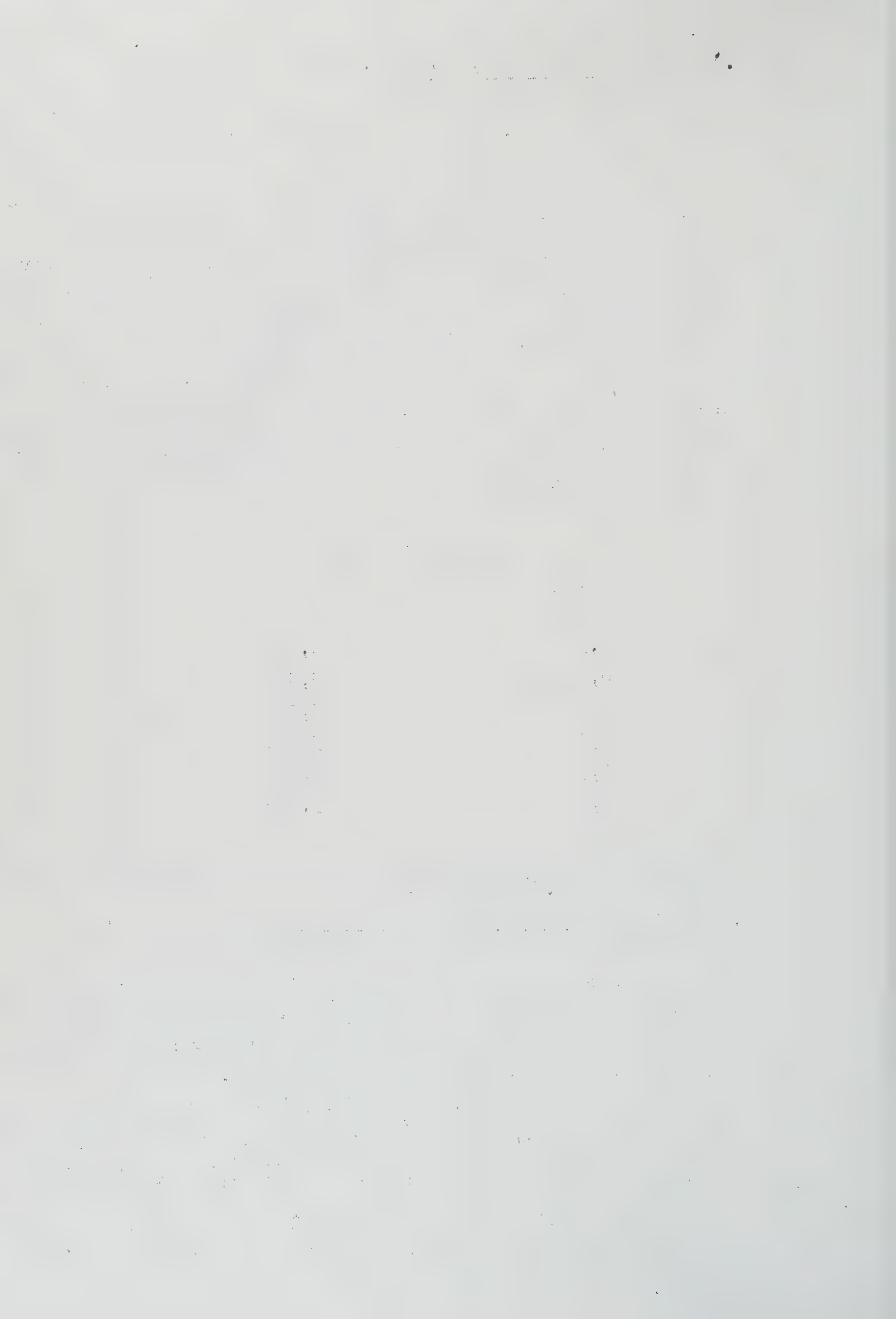
b.) Détermination de l'angle des faisceaux $\underline{k}_1, \underline{k}_2$

La figure 20 représente le triangle $\underline{k}_1, \underline{k}_2, q'$. ainsi que la courbe de dispersion $\omega(q')$. Le problème consiste à déterminer Θ connaissant seulement ω_1 et ω_2 et la dispersion $n(\omega)$ du cristal aux fréquences ω_1, ω_2 .

En dehors de la condition $\underline{q}' = \underline{k}_1 - \underline{k}_2$ on a de manière générale pour un ang Θ quelconque la relation :

$$(3.5) \quad |\underline{k}_1 - \underline{k}_2| = (k_1^2 + k_2^2 - 2|k_1||k_2|\cos\Theta)^{1/2}$$

Pour un angle Θ fixé si on fait croître $|\underline{k}_1 - \underline{k}_2|$ la fréquence $\omega_1 - \omega_2$ croît d'autant plus vite que l'angle Θ est grand.



Pour $\Theta = 0$ (3.5) peut s'écrire

$$|\underline{k}_1 - \underline{k}_2| = |\underline{k}_1| - |\underline{k}_2| = n(\omega_1) \omega_1 - n(\omega_2) \omega_2$$

si $\omega_2 \simeq \omega_1$ $n(\omega_2) = n(\omega_1) + \left(\frac{\partial n}{\partial \omega}\right)_{\omega_1} (\omega_2 - \omega_1)$

soit $|\underline{k}_1 - \underline{k}_2| = (\omega_1 - \omega_2) \left(\frac{n(\omega_1)}{c} + \left(\frac{\partial n}{\partial \omega}\right)_{\omega_1} \omega_1 \right)$

ce qui représente la droite $\Theta = 0$ fig 20.

L'intersection des courbes $|\underline{k}_1 - \underline{k}_2|, \omega_1 - \omega_2$ avec la courbe de dispersion $\omega(q')$ fixe pour chaque valeur de Θ la valeur correspondante de q' .

La figure 20 montre que la courbe pour $\Theta = 0$ coupe la courbe de dispersion pour une valeur q'_{lim} et $\omega_{q'_{\text{lim}}}$. Ce qui signifie que en dessous, il n'est pas possible en raison des dispersions linéaires du cristal d'obtenir des excitations. Nous allons donner les relations qui permettent de calculer cette limite. La variable utilisée pour les mesures d'indice étant la longueur d'onde nous donnons les relations correspondantes.

$$(3.6) \quad k = \frac{n(\omega)}{c} \omega = n(\lambda) \frac{2\pi}{\lambda}$$

La relation (3.5) peut se simplifier compte tenu du fait que

$$\Theta \ll 1 \text{ et } \frac{|\underline{k}_1 - \underline{k}_2|}{|\underline{k}_1|} \ll 1 \quad \text{on prendra} \quad 1 - \omega_1 \Theta \simeq \frac{\Theta^2}{2}$$

soit pour (3.5) :

$$|\underline{k}_1 - \underline{k}_2|^2 = \left(\frac{\partial k}{\partial \omega}\right)^2 ((\omega_1 - \omega_2)^2 + \omega_1 \omega_2 \Theta^2)$$

Θ étant alors déterminé par :

$$\Theta^2 = \frac{|\underline{k}_1 - \underline{k}_2|}{|\underline{k}_1| |\underline{k}_2|} \left(1 - \frac{\left(\frac{\partial k}{\partial \omega}\right)^2 (\omega_1 - \omega_2)^2}{|\underline{k}_1 - \underline{k}_2|^2} \right)$$

D'où la relation à la résonance $\Theta = \Theta_0$

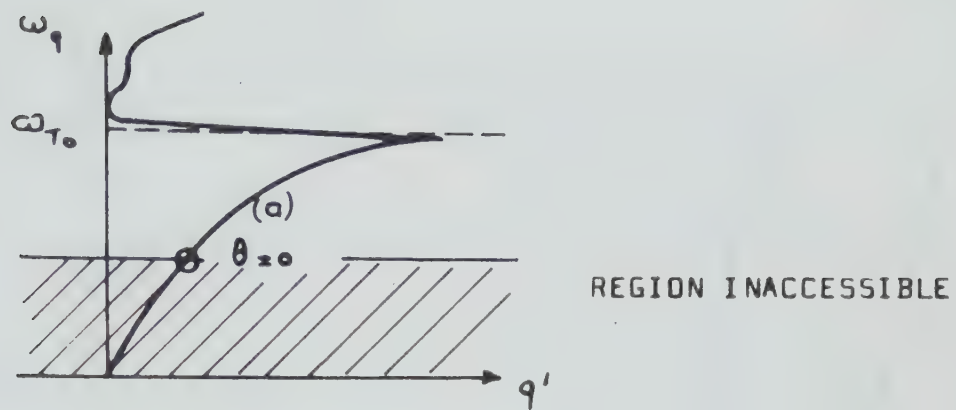
$$(3.7) \quad \omega_1 - \omega_2 = \omega_q \quad |\underline{k}_1 - \underline{k}_2| = q'$$

$$\Theta_0 = \frac{q'^2}{k_1 k_2} \left(1 - \frac{\alpha^2(\omega)}{n(\omega_q)} \right)$$

$\omega = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2)$ et $n(\omega_q)$ étant l'indice du cristal à la fréquence ω_q

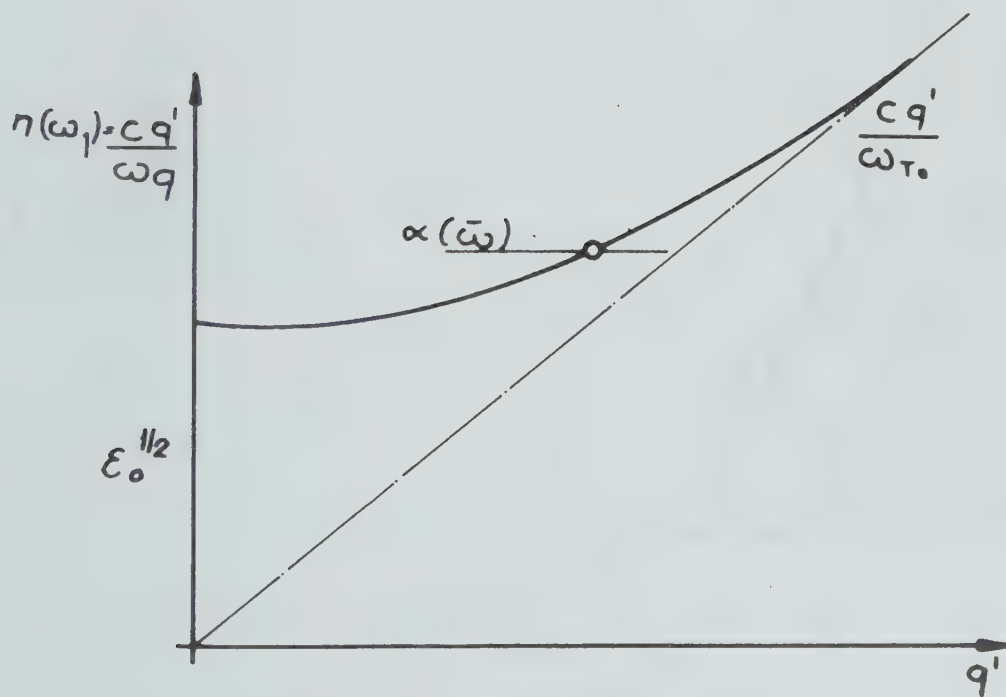
soit $n(\omega_q) = \frac{q'c}{\omega_q}$

Ce paramètre α étant défini par rapport à la dérivée $\left(\frac{\partial k}{\partial \omega}\right)_\omega$ soit en fonction de λ : $\alpha = 2\pi c \frac{\partial n}{\partial \omega} = n - \left(\frac{\partial n}{\partial \lambda}\right) \lambda$



CRISTAL CUBIQUE

DOMAINE D'EXCITATIONS ACCESSIBLES



INDICE EN FONCTION DU VECTEUR D'ONDE
EN-DESSOUS DE LA FREQUENCE

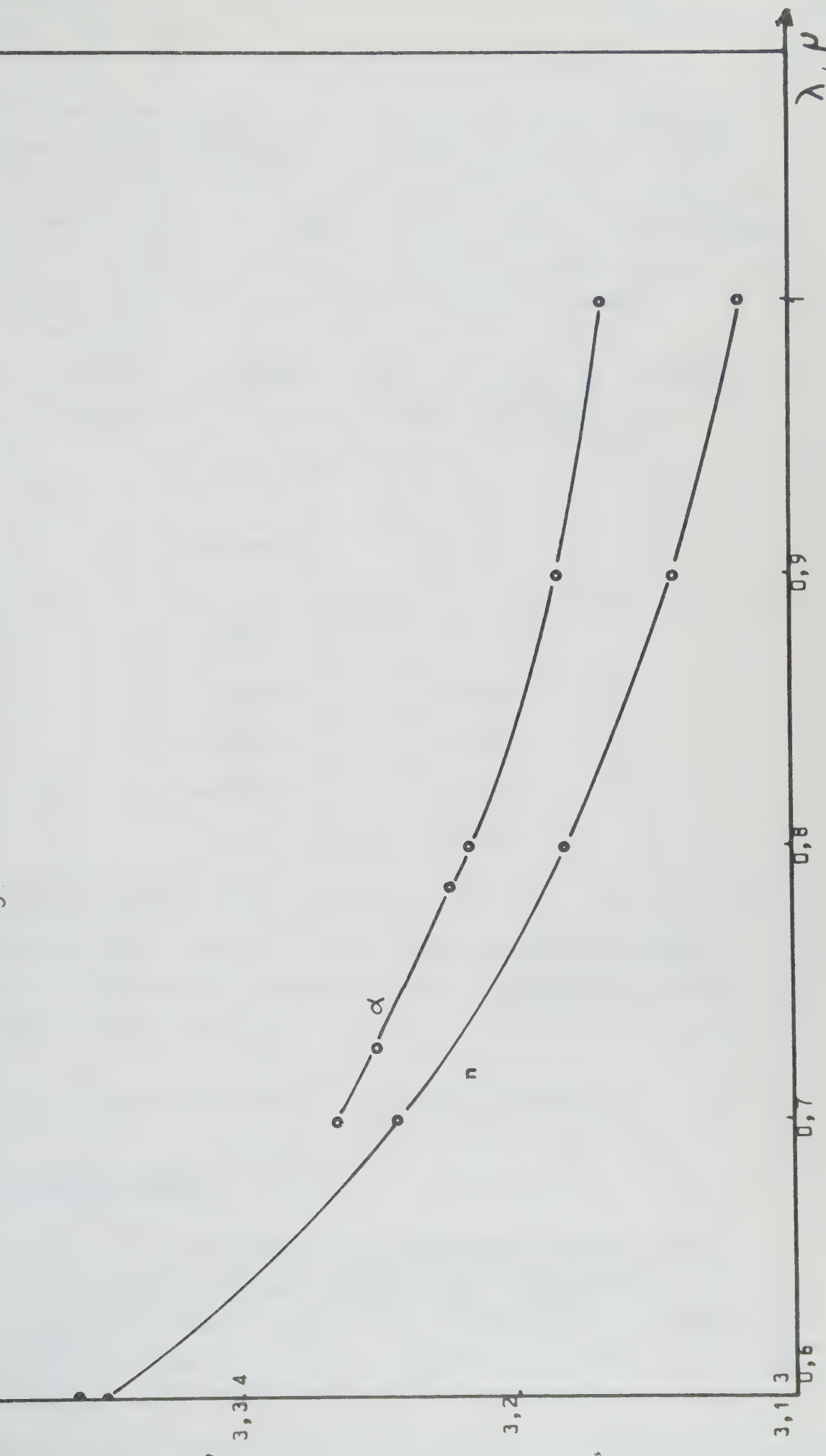
Fig. 21

α

Gap

INDICE n DE 0,6 A $1/u$
PARAMETRE $\alpha = \frac{dk}{d\sigma} = - \frac{dn}{d\lambda} \lambda + n$

Fig. 22



Pour le GaP la valeur de α est portée fig. 22

La relation (3.7) donne donc de façon très simple la limite accessible. cf fig 21.

(3.8)

$$\alpha(\omega) = n(\omega_g)$$

Puisque α est une fonction décroissante de la longueur d'onde en augmentant les longueurs d'onde correspondant à ω , et ω_g on peut faire reculer vers 0 la limite. Dans le cas du GaP cela ne correspondrait pas à une amélioration sensible. Nous utilisons les longueurs d'ondes obtenues par diffusion Raman stimulée d'un laser à Rubis $6943 \text{ \AA}$ sur le CS_2 ($7270 \text{ \AA}$) jusqu'à $7855 \text{ \AA}$ (Pentadiène).

Le tableau 7 donne les valeurs de $\frac{dn}{d\lambda}$ et de α . Pour ce domaine de fréquence la zone inaccessible est telle que :

$$n(\omega_g) < 3,6$$

Tableau 7.

λ en μ	$\frac{dn}{d\lambda} \mu^{-1}$	α
0,7	-0,832	3,83
0,8	-0,506	3,59
0,9	-0,319	3,43
1,0	-0,225	3,34

La détermination de l'angle 0 a son importance expérimentale car celui-ci permet des expériences dont les montages optiques sont, beaucoup plus simples.

Nous allons maintenant décrire les montages utilisés.

3. Montages expérimentaux.

Les figures 23 et 24 représentent la situation générale et la situation colinéaire. Les valeurs numériques nécessaires au calcul des angles des faisceaux sont données tableau 8. La lumière diffusée par le cristal Is ou IAs (2.49) est mesurée par un photomultiplicateur 56 CVP à Photocathode S_1 placé à la sortie

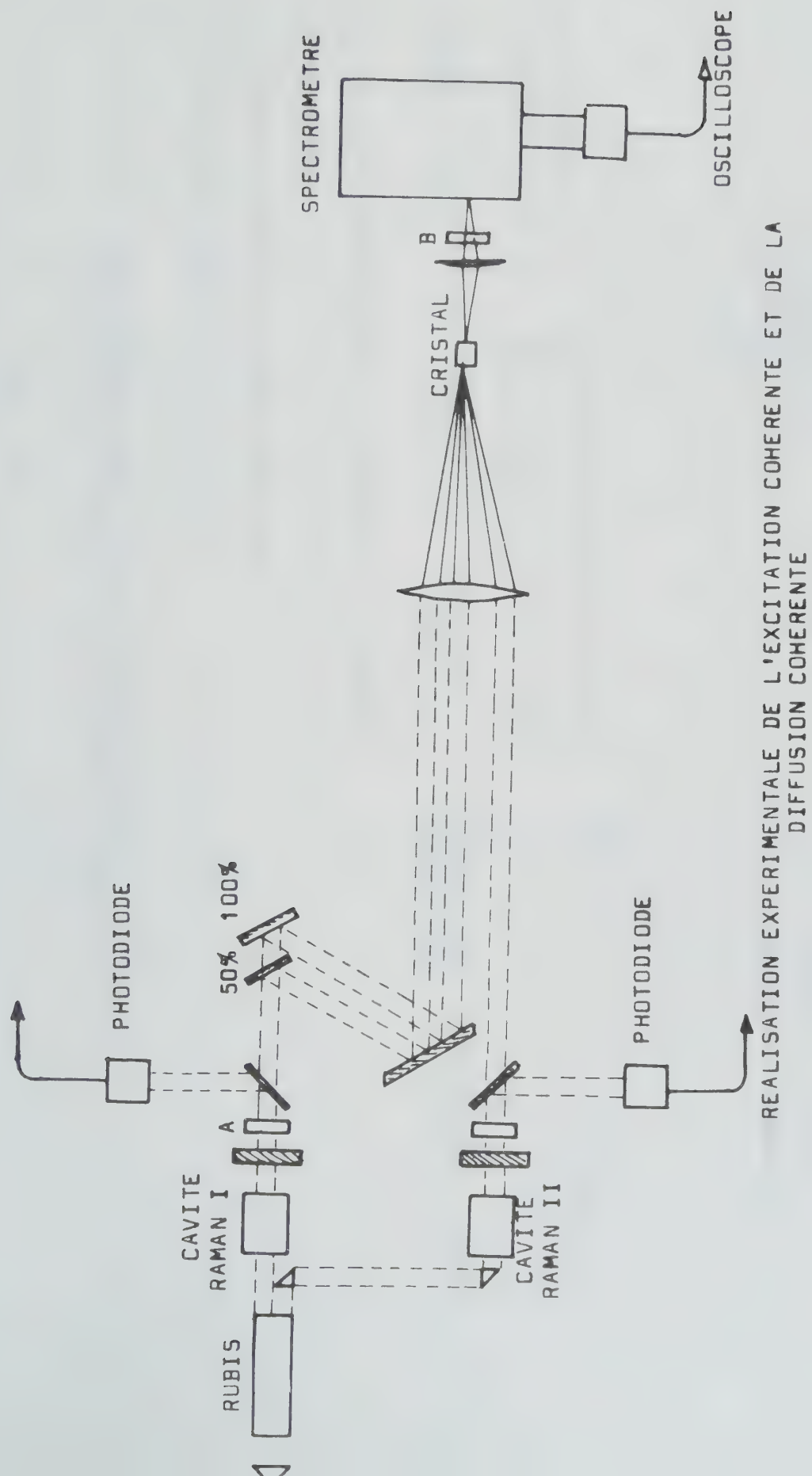


Fig. 23

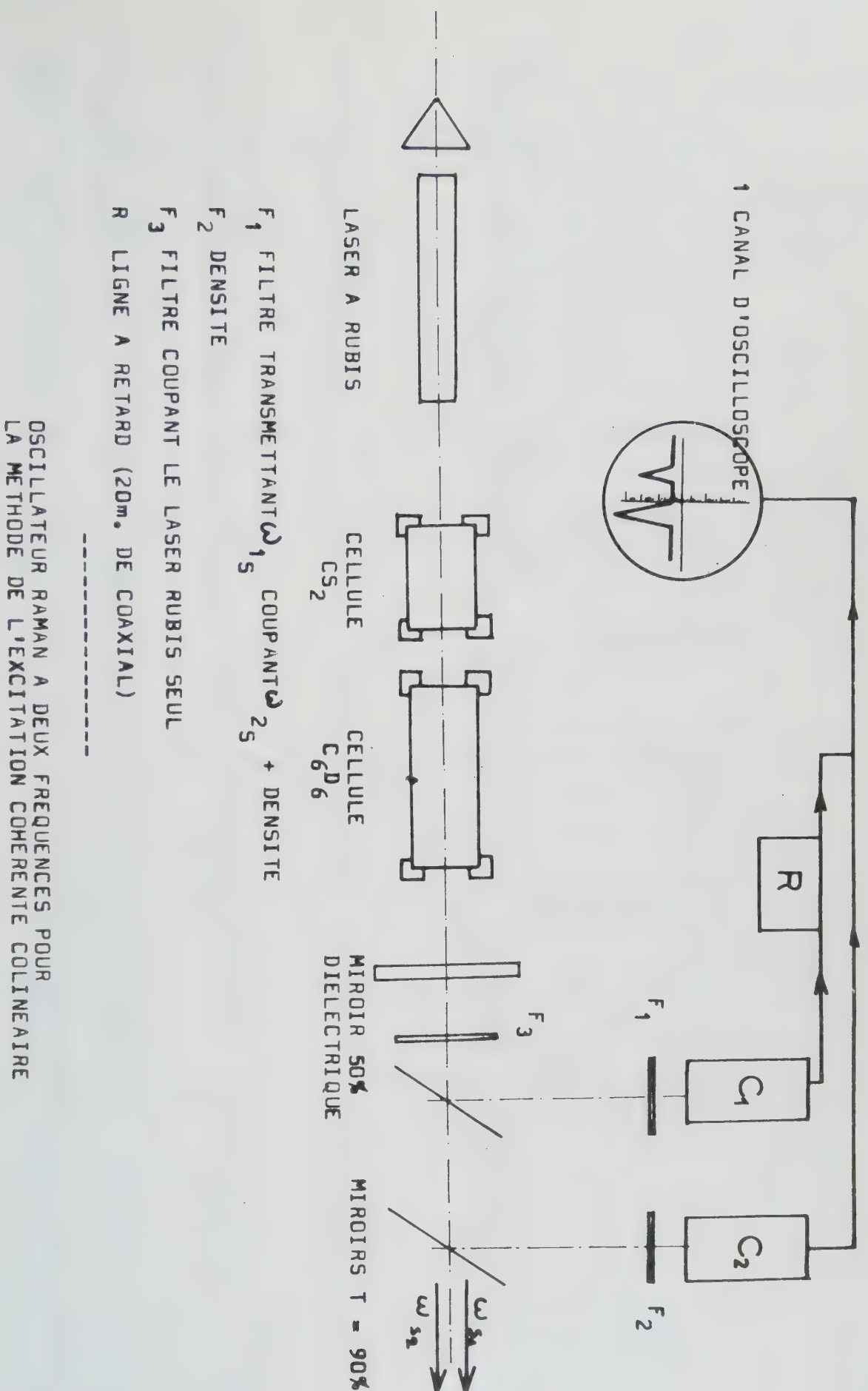


Fig. 24

Tableau 8

VALEURS NUMÉRIQUES CONCERNANT LE CRISTAL DE GAP

$\sigma_{\text{cm}^{-1}}$	$\sigma_{\text{as}} = \frac{\omega_s}{c} - \frac{1}{2M}$	$\frac{R_{\text{as}}}{2M}$	n_1	n_2	ν_T	σ_2	σ_{DH}	$\frac{k_1}{2M}$	$\frac{k_2}{2M}$	$\frac{k_D}{2M}$
354	12702	40545	3,216 _B	3,204 _{NB}	13410 _B	13056 _{NB}	13056 _{NB}	43126,6 _B	41831,4 _{NB}	41834,4 _{NB}
340	13736	44326	3,216 _T	3,204 _{NB}	13396 _T	13052 _{NB}	13996 _T	43081,6 _T	41831,4 _{NB}	43081,4 _T
335	13726	44294	3,204 _{N3}	3,216 _{FB}	13056 _{NB}	13391 _{FB}	13391 _F	41831,4 _{NB}	43,065,4 _{FB}	43065,4 _F
289	14034	45962	3,218 _{BD}	3,227 _{CS2}	13456 _{BD}	13745 _{CS2}	13456 _{BD}	43301,4 _{BD}	44355,1 _{CS2}	43301,4 _{BD}

de deux phonochromateurs couplés. Le taux de discrémiation étant évalué de l'ordre de 10^{-7} . Deux cellules à photocathode émissive mesurent les intensités des deux ondes E_1^2 et E_2^2 . La puissance des ondes E_1^2 , E_2^2 est de l'ordre de $100\text{KW}/\text{cm}^2$ et l'objectif concentre l'énergie dans une surface de l'ordre du mm^2 , compte tenu des divergences des faisceaux (divergence du laser 3.10^{-3} , émission stokes non parfaitement collimatée en raison des effets d'autofocalisation).

L'objectif a pour but de transformer les faisceaux parallèles entre eux en faisceaux dont les rayons moyens font entre eux les angles désirés. cf fig. 25

Des fentes positionnées devant l'objectif permettent de faire varier les angles. Les calculs de la précision et de la relation $k(q')$ sont donnés en annexe 6.

4. Mise en évidence des propriétés de la diffusion

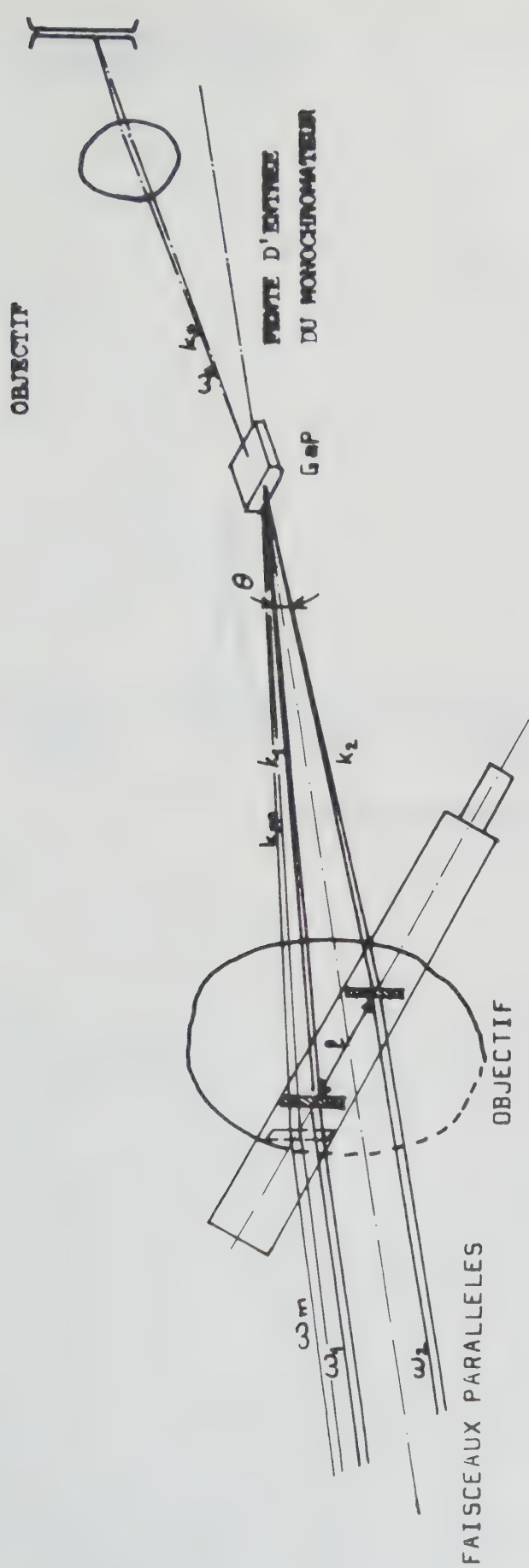
Pour simplifier le problème de la source, le 3^e faisceau de mesure est géométriquement distinct des deux autres mais possède la fréquence $\omega_m = \omega_1$.

Les figures 26 et 27 représentent les diffusions dans deux situations expérimentales $\omega_q = 354\text{cm}^{-1}$ et $\omega_q = 289\text{cm}^{-1}$ ($\theta = 0$). Les intensités I_{a3} et I_s sont égales comme le prévoit la théorie. Leur fréquence est bien centrée sur la valeur $\omega_m + \omega_q$ ou $\omega_m - \omega_q$ et la largeur du pic correspond à la fonction triangulaire de réponse des monochromateurs.

Avant d'effectuer les mesures d'absorption nous avons fait deux expériences simples sur la dépendance du signal en fonction des intensités I_1 , I_2 , I_d et sur l'influence de la direction de polarisation de E_1 et E_2 .

a.) Intensité de l'onde diffusée.

D'après la relation (2.49) l'intensité I_{as} est proportionnelle à $I_1 I_2 I_m$. Pour tester cette dépendance nous avons intercalé devant le cristal des densités optiques. Si les trois faisceaux sont atténués d'un rapport T le signal doit l'être d'un facteur T^3 . Pratiquement les densités utilisables couvrent un petit domaine car le signal est d'environ 10^7 photons pour une intensité I_1 de 10^{15} photons.



3 FENTES REGLABLES

SPECTROGRAPHIE DANS L'ESPACE DES VECTEURS D'ONDE

LARGEUR DE FENTE
JARREL ASH 1mm

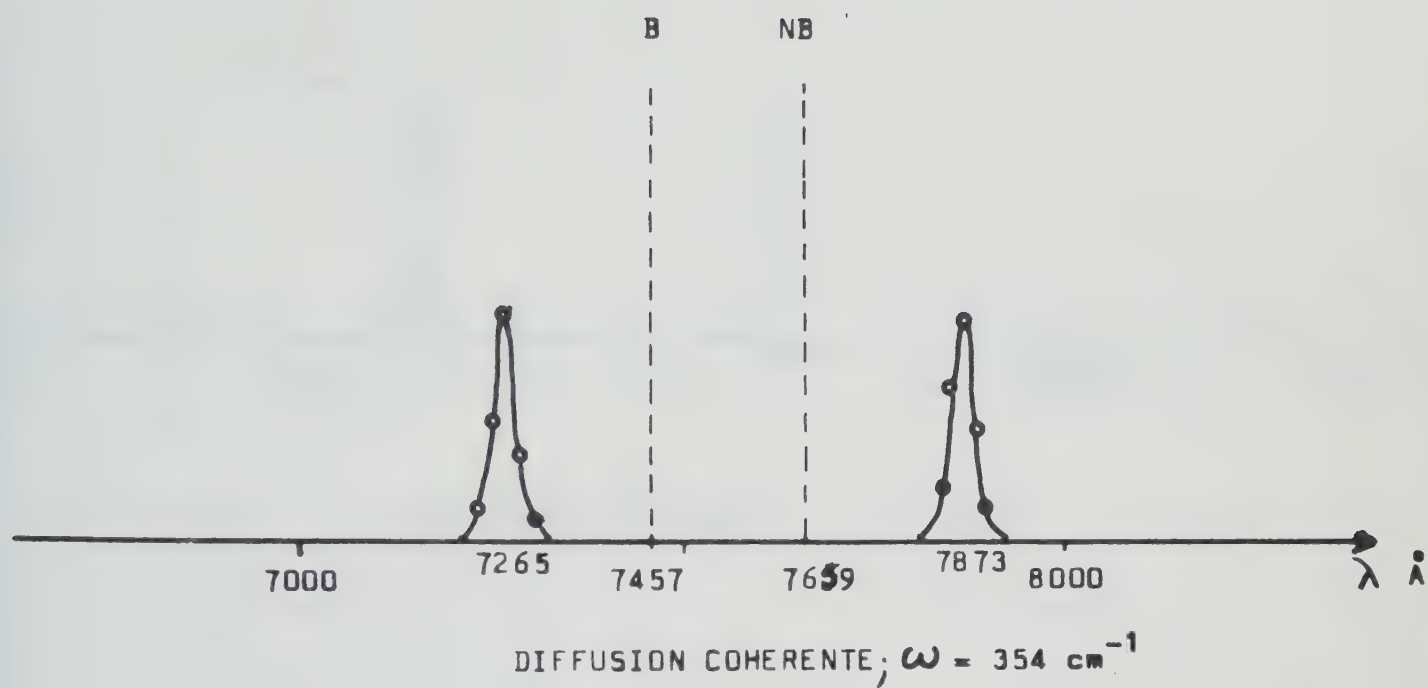
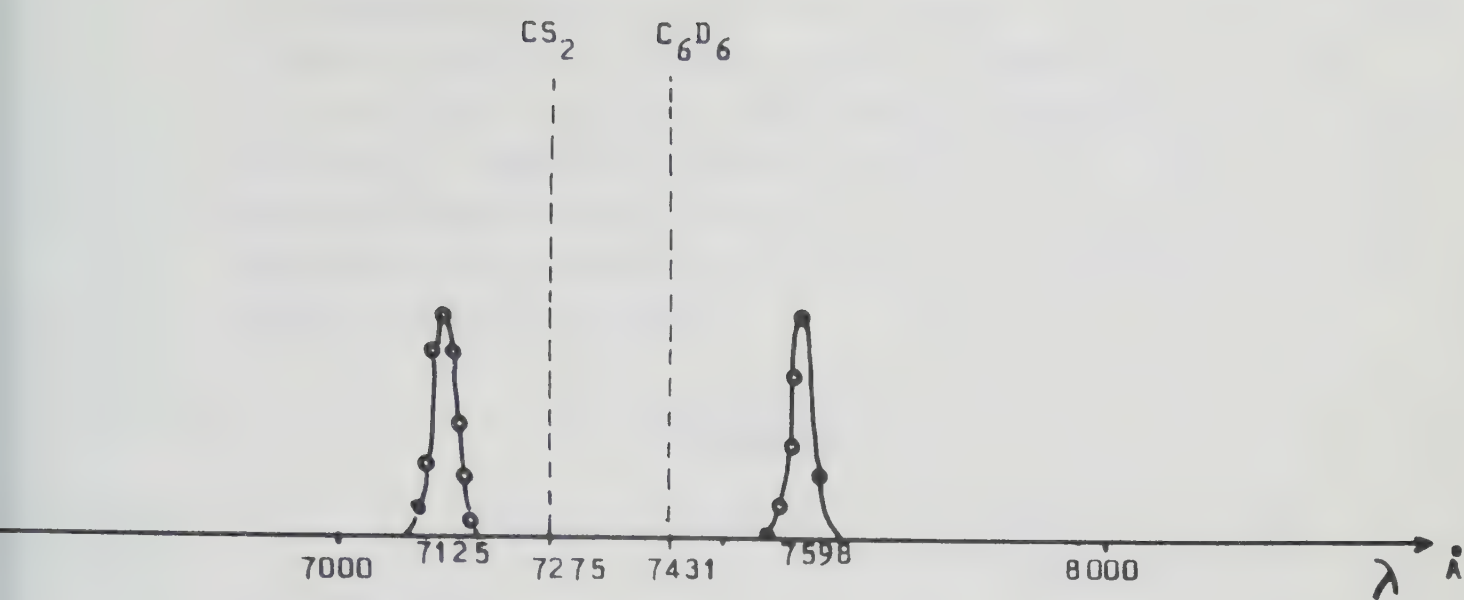


Fig. 26



DIFFUSION COHERENTE $\omega = 289$

Fig. 27

Une densité de une unité diminuerait le signal d'un facteur 10^3 , et compte tenu des filtres de protection et de la transmission des monochromateurs le signal ne serait plus détectable sans amplificateur. Il n'est pas possible d'augmenter les intensités des ondes I_1 , I_2 au dessus de 100KW sans endommager la face polie du cristal. Les valeurs I_{AS} mesurées sont représentées sur la fig. 28. La droite correspond à la pente 3 en coordonnées logarithmiques. Tableau 9 figurent les valeurs du signal en unités arbitraires ainsi que les logarithmes de la transmission et ceux du signal.

Tableau 9

I_{AS}	densité optique d	$\text{Log } \frac{I_{AS}}{I_{AS} \text{ Réf}}$	3d
100 Référence	0	0	0
28	0,2	0,55	0,6
16	0,3	0,80	0,9

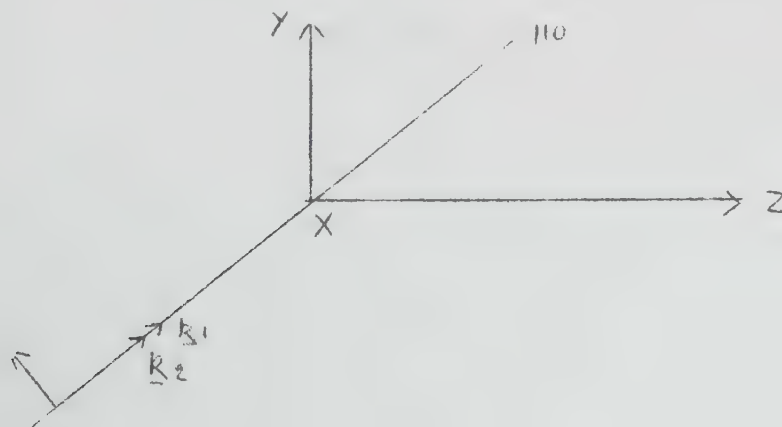
Chaque valeur est la valeur moyenne effectuée sur 50 coups laser.

b. Règles de sélection

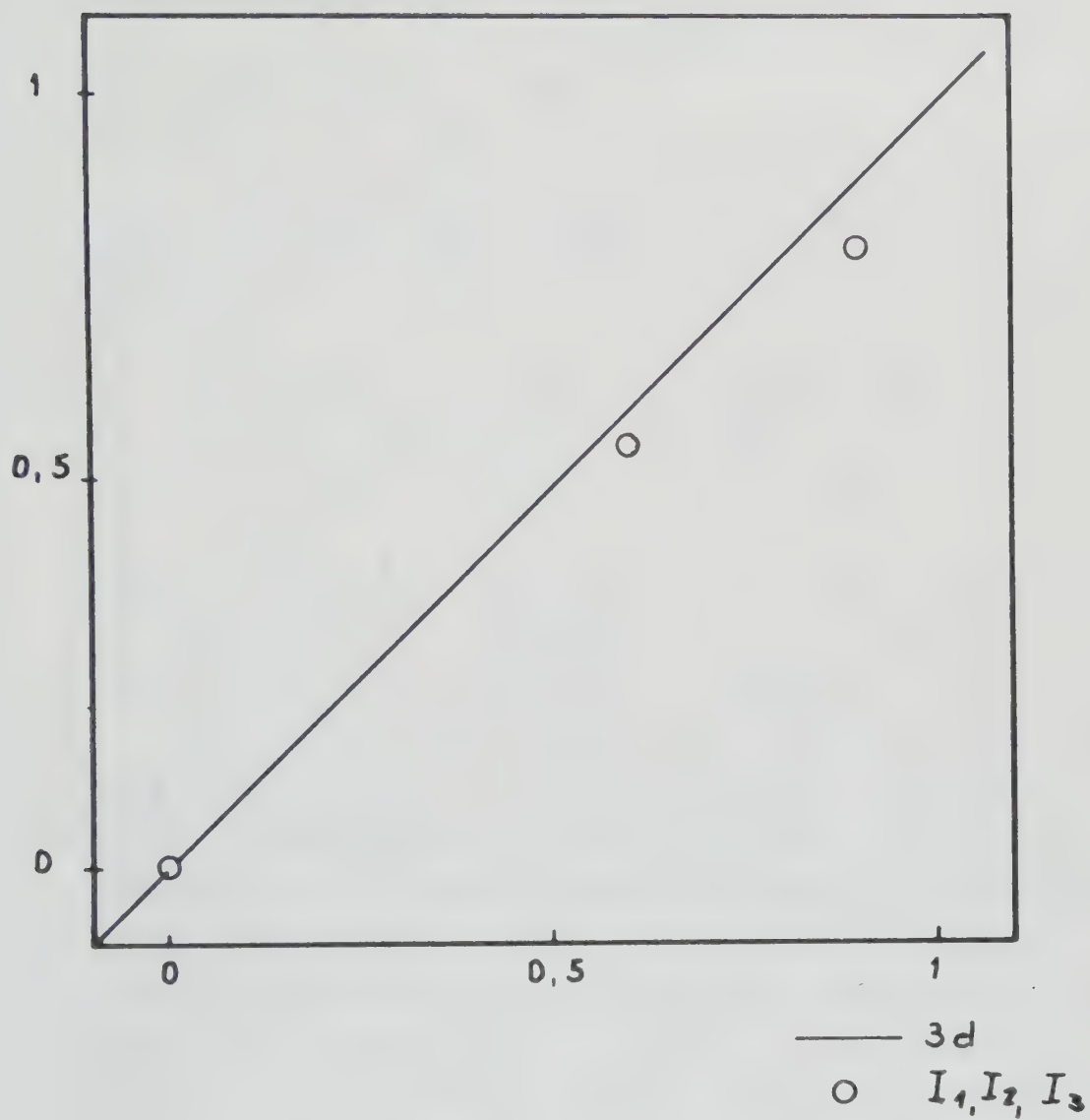
Les symétries du groupe $\bar{4}3m$ donnent au tenseur de susceptibilité non-linéaire du second ordre $\chi^{(2)}$ une structure particulière qui impose aux champs excitateurs des directions de polarisation bien définies par rapport aux axes du réseau.

Le tenseur $\chi^{(2)}$ a la forme suivante ²¹:

$$(3.9) \quad \chi_{xyz}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & a & -a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a & -a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a & -a \end{pmatrix} \begin{matrix} xyz & xzy \end{matrix}$$



AS



$$I_{AS} = I_1 I_2 I_3 \quad \text{EN COORDONNEES LOGARITHMIQUES}$$

Fig. 26

L'onde de polarisation doit être transverse ou au moins posséder une composante ; prenons deux exemples de polarisation pour des directions de vecteurs d'ondes $\underline{k}_1$, $\underline{k}_2$ colinéaires et de direction 110

- si $\underline{E}_1$ et $\underline{E}_2$ sont de la forme E_y et E_z ($E_x = 0$) la polarisation $P_x = -\frac{1}{2} \chi_{xyz} E_y E_z = -\frac{q}{2} E_y E_z$

les polarisation $P_y = P_z = 0$

- une autre configuration serait $\underline{E}_1$ et $\underline{E}_2$ polarisés perpendiculairement, $\underline{k}_1$ et $\underline{k}_2$ dans la direction 110, dans ce cas on a :

$$P_x = 0$$

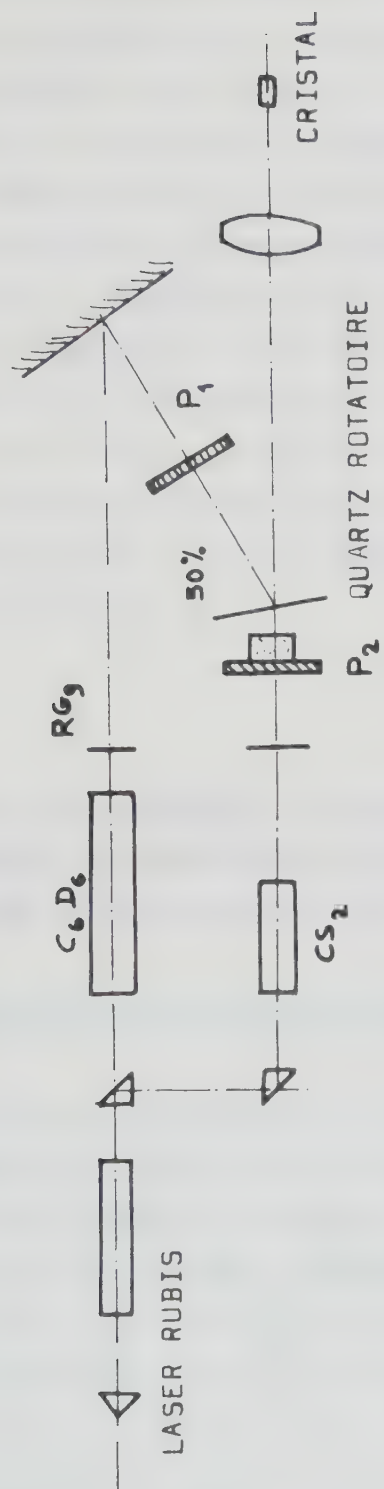
$$P_y = -\frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{yzx} E_z E_x = -\frac{q}{\sqrt{2}} E_z E_x$$

$$P_z = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{zxy} E_x E_y = \frac{q}{\sqrt{2}} E_x E_y$$

Dans le cas où $\underline{k}_1$ et $\underline{k}_2$ ont les directions des axes du cristal la polarisation est déterminée par des éléments du tenseur dont deux indices sont identiques, ces éléments sont nuls.

Des cristaux taillés selon les directions cristallographiques simples (100) ou (111) n'ont pu être fournis dans la période de réalisation de cette expérience. Les méthodes actuelles permettent d'obtenir des monocristaux de quelques mm seulement trop petits pour être retaillés (épitaxie, CSF, M. Marette). Le CNRS de Bellevue (M. Rodot) a mis au point une technique qui doit permettre d'obtenir des cristaux de grande taille (cm^3). Ce procédé est couvert par un brevet et sera exploité par la Radiotechnique de Caen. L'expérience a été réalisée avec des cristaux en forme de parallélépipède, d'épaisseur max de 2mm et de 10mm de longueur. Des diagrammes de Von Lane ont été effectués pour caractériser leur orientation. Sur un cristal dont la face d'entrée était orientée (3.11) nous avons réalisé l'expérience avec deux configurations pour les vecteurs $\underline{E}_1$ et $\underline{E}_2$.

$\underline{E}_1$ et $\underline{E}_2$ parallèles donnent un signal de 1,8 en unité arbitraire tandis que $\underline{E}_1$ et $\underline{E}_2$ perpendiculaires donnent un signal de 1 ; le vecteur $\underline{E}_2$ ayant subi une rotation de $\frac{\pi}{2}$ par interpolation d'un quartz taillé perpendiculaire à l'axe d'épais-



INFLUENCE DE LA POLARISATION

Fig. 29

seur 6,3mm. Cette expérience confirme de manière qualitative l'influence des directions de polarisation sur la diffusion I_{as} ou I_s .

Des mesures d'intensité sur des cristaux orientés peuvent conduire à des déterminations de la susceptibilité du deuxième ordre donc aux valeurs des paramètres d_e et d_q . Cette expérience est délicate car elle suppose la comparaison des intensités des signaux avec celles d'un signal de référence. Le recouvrement des faisceaux au foyer de l'objectif dépend du réglage de parallélisme de ces faisceaux avant l'objectif, de leur divergence, des aberrations géométriques et chromatiques de l'objectif. La méthode pour obtenir la référence, consisterait à faire interagir dans un cristal ces faisceaux ayant la même situation de recouvrement que dans le cristal étudié, en disposant une lame semi-transparente à 45°, et à observer un effet non linéaire (addition de fréquence) dont la dispersion serait négligeable pour le domaine de variation des fréquences d'excitation ω_1 et ω_2 .

5. Application de la méthode d'excitation et de diffusion cohérente aux mesures de dispersion et d'absorption près de la résonance TO dans un cristal de GaP.

a. Mesures de dispersion des polaritons.

Il était intéressant de comparer les mesures de dispersion obtenues par cette méthode à celles obtenues par effet Raman spontané (Henry et Hopfield⁴⁹).

L'intensité de la lumière diffusée, pour une situation de vecteurs (1) $\underline{k}_1 - \underline{k}_2 = \underline{q}' + \Delta \underline{q}'$ et une situation de vecteurs (2) $\underline{k}_m - \underline{k}_s = \underline{q}' + \Delta \underline{q}' + \Delta \underline{k}_s$ étant de la forme

$$(3.10) \quad I_s = I_s \text{ MH } \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{2\Delta q'}\right)^2} \sin^2 \frac{\Delta k_s \ell / \epsilon}{(\Delta k_s \ell / 2)^2} \quad \text{cf } \Pi q.$$

l'obtention du maximum maximum est liée aux conditions $\Delta k_s = 0$ c'est-à-dire réalisation de la diffusion maximum pour une condition d'excitation $\underline{k}_1 - \underline{k}_2$ donnée et ensuite $\Delta q' = 0$

Les variations de direction des faisceaux sont obtenues par translation des fentes sur la pupille de l'objectif. Le diamètre des faisceaux avant l'objectif étant de l'ordre du cm, il était donc possible de déplacer les fentes de quelques mm sans changer le montage des oscillateurs Raman.

En annexe 6 sont données les relations qui relient les différents paramètres géométriques distance des fentes l , focale de l'objectif f , indice du cristal n , Θ angle (k_x, k_z) . Les calculs de $\Delta q'$ en fonction de Δl (déplacement d'une fente), de Δk_z sont donnés ainsi que la précision des mesures qui s'en déduit. L'influence d'une légère rotation du cristal est évaluée ; la face d'entrée du cristal doit avoir sa normale parallèle à l'axe de l'objectif, ce réglage n'est pas critique car une erreur ne se répercute qu'au second ordre sur Θ , cf Annexe 7.

Les valeurs essentielles du tableau 11 ainsi que l'indice du cristal au voisinage de la résonance $\omega_{ro} = 363 \text{ cm}^{-1}$ (ou $\lambda = 27,5 \mu$) sont les suivantes :

Tableau 11, Cf courbe fig 34.

ω_q, cm^{-1}	λ, μ	$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{q'}{2n}, \text{cm}^{-1}$	$n(\omega_q)$
363	27,5		
354	28,3	2150	6,1
340	29,4	1600	4,7
335	30,0	1490	4,4
289	34,5	1050	3,6

Compte tenu du montage utilisé la précision $\Delta q'/q'$ est d'environ 5%, ce rapport peut être diminué en utilisant des fentes plus fines, des sources stokes plus puissantes avec un laser plus puissant, un objectif de plus grande focale. Le montage constitue un spectromètre de type particulier permettant de tester la résonance à fréquence fixe et à vecteur d'onde variable.

b. Mesures d'absorption dans le GaP au voisinage de ω_{ro}

L'amortissement des polaritons a été mesuré pour les mêmes fréquences. Les valeurs obtenues sont discutées par rapport aux

théories sur l'absorption de Kleinman et Spitzer⁵¹ (analyse de Kramers Kronig de la réflexion infrarouge) et de A.S. Barker⁵⁰ (analyse de la diffusion Raman).

La relation (3.10) met en évidence la forme Lorentzienne de la résonance. L'intensité diffusée étant égale à $\frac{1}{2}$ de celle du maximum lorsque $\Delta q' = \Delta q' \frac{1}{2}$ soit pour la valeur :

$$(3.11) \quad \alpha = 2 \Delta q' \frac{1}{2} \quad \frac{I_{\Delta q} q_{1/2}}{I_0} = \frac{1}{2}$$

Les courbes (fig 30,31,32) représentent la diffusion en fonction de $\Delta q'$ pour trois valeurs de ω_q . Le tableau 12 donne $\alpha(\omega_q)$

Tableau 12. Absorption $\alpha(\omega_q)$. Fig 35.

$\omega_q \text{ cm}^{-1}$	$\frac{2\Delta q}{2\pi} \frac{1}{2}$	$\alpha(\omega_q) \text{ cm}^{-1}$	
289	12	75	± 20
335	84	530	± 60
340	91	575	± 60
354	167	1050	± 50

Les précisions sont déterminées d'après les relations (3.12) et (3.13) Annexe 6. La précision est d'autant meilleure que φ est grand c'est-à-dire que ω_q est grand cf fig. 20, dans ces conditions le rapport $\Delta \ell / \ell$ est évidemment plus petit, si on admet pour $\Delta \ell$ la largeur des fentes placées devant l'objectif fig.25.

6. Discussion des résultats expérimentaux.

La structure de la courbe d'absorption en fonction de la fréquence n'est pas déterminée uniquement par la résonance fondamentale mais également par les bandes de combinaison à deux phonons. Ainsi qu'il a été indiqué en II b deux processus permettent d'expliquer les bandes à deux phonons : l'anharmonicité du potentiel donnant lieu soit à des forces anharmoniques, soit à des moments électriques du deuxième ordre, soit à la combinaison des deux phénomènes.

Lorsqu'il y a existence de forces anharmoniques, les bandes d'absorption sont directement liées à la résonance fonda-

$\omega = 289$

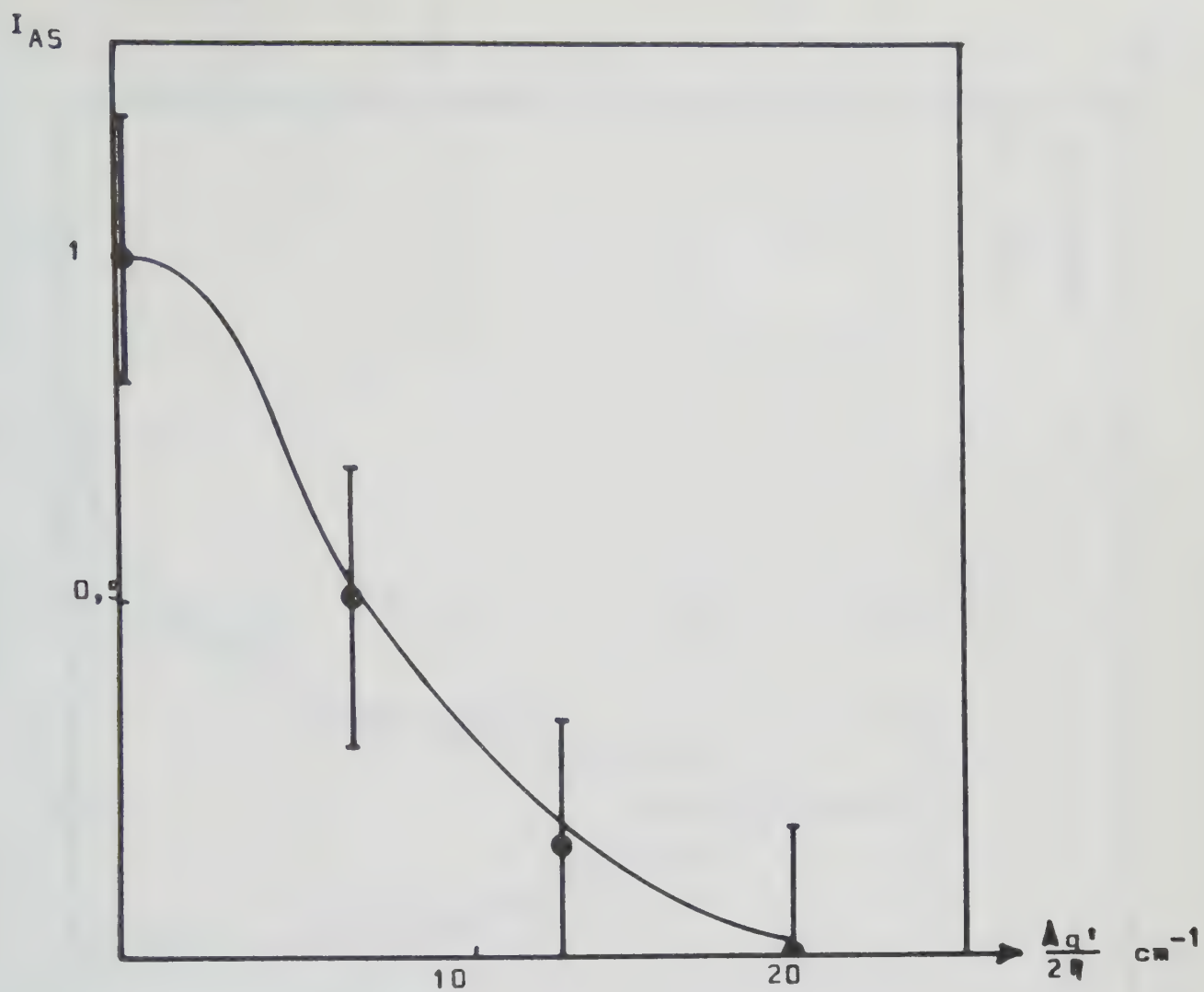
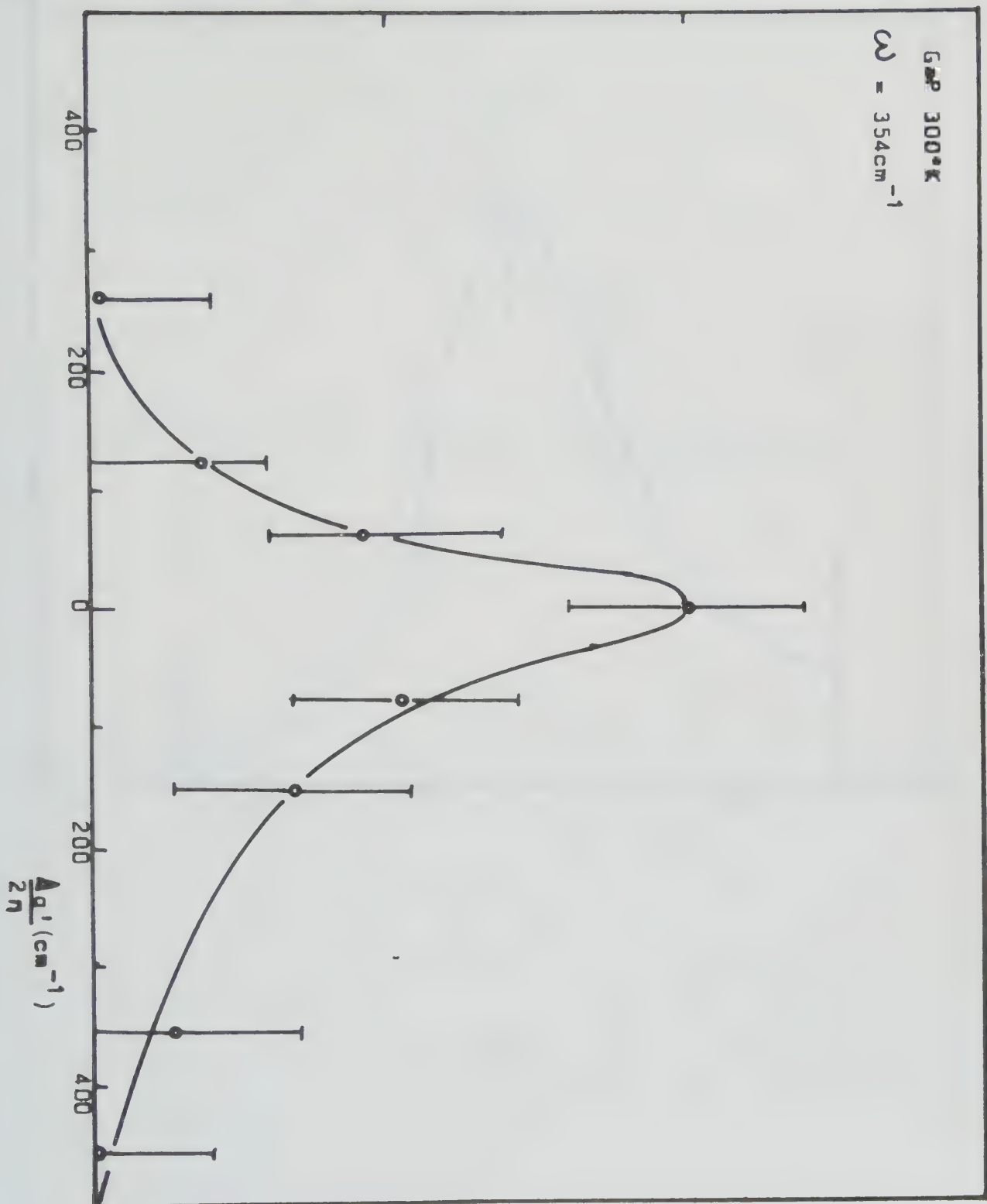


Fig. 30

INTENSITE RELATIVE

I_{AS}

GAP 300°K
 $\omega = 354\text{cm}^{-1}$



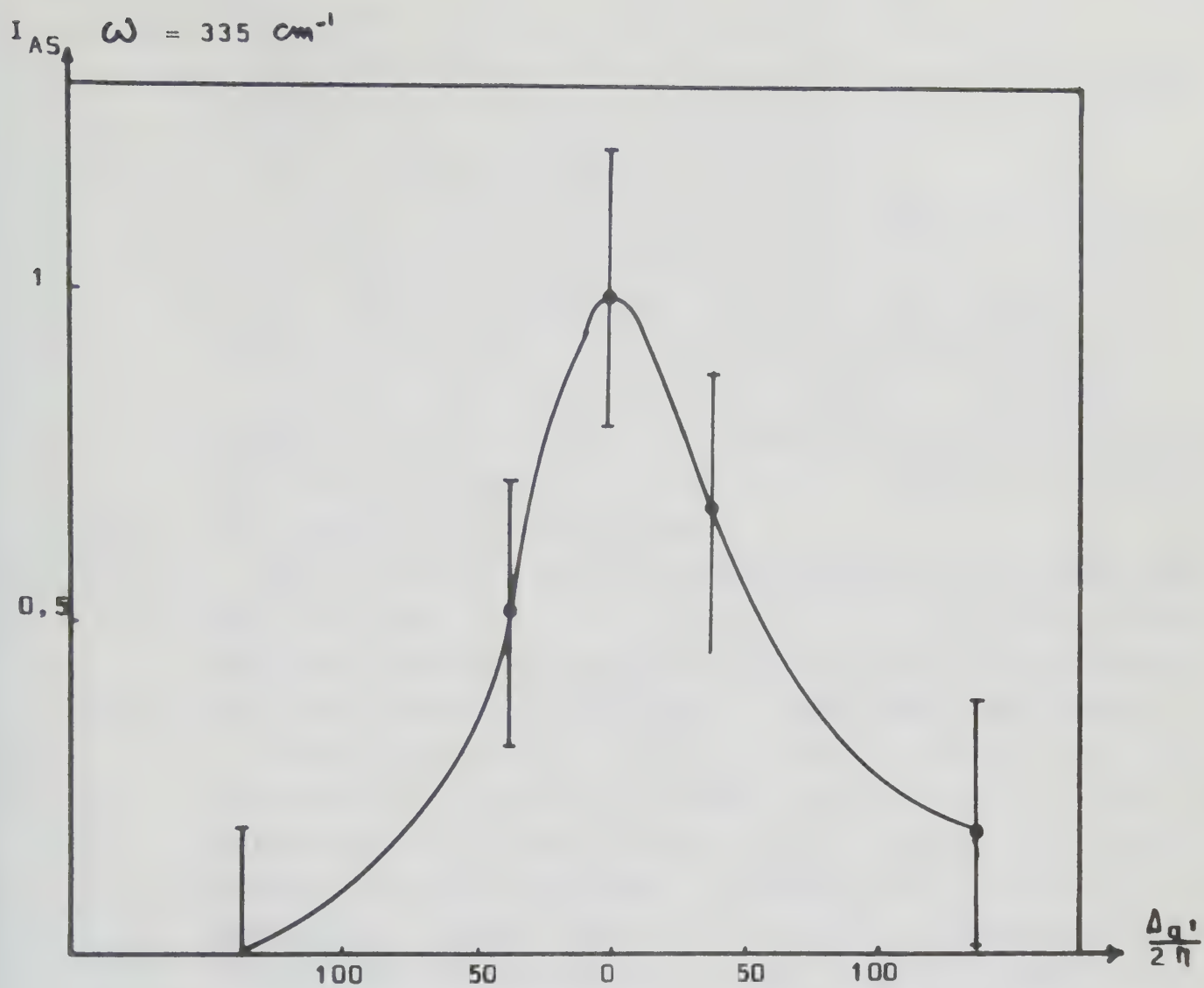


Fig. 32

mentale excitée ; (par le couplage du champ et du moment dipolaire dans le cas des méthodes infrarouges ou par battement de deux ondes dans le cas de l'excitation cohérente). L'absorption est alors un processus de deuxième ordre dans lequel un phonon de la résonance fondamentale disparaît au profit de deux phonons de fréquences différentes.

Dans ce cas un photon de fréquence égale à celui de la résonance principale est absorbé puisque cette résonance est un mode actif à l'infrarouge. Lorsque le cristal n'est pas actif à l'infrarouge (cas d'un cristal homopolaire ex Si) le mécanisme précédent ne rend pas compte de l'absorption. L'absorption est alors due à l'interaction du champ électromagnétique directement avec les moments dipolaires du second ordre associé aux deux phonons.

Dans le cas d'un cristal hétéropolaire comme le GaP, les deux mécanismes ont lieu simultanément et il n'existe pas actuellement de moyen pour déterminer la part relative de chacun d'eux puisque les ^{états} initiaux et finaux sont identiques.

Cependant, on peut obtenir un ordre de grandeur de l'absorption due au moment du deuxième ordre en prenant celle d'un corps comme le Si qui n'est pas actif à l'infrarouge et qui possède les mêmes constantes de réseau, même structure et même indice à haute fréquence. Les valeurs d'absorption intégrée ⁵¹ sur GaP donnent des valeurs vingt fois supérieures à celles de Si, d'où l'hypothèse que pour le GaP, ce sont essentiellement les forces anharmoniques qui contribuent à l'absorption pour les bandes au voisinage de la résonance.

Kleinman⁵³ a développé un modèle en considérant les anharmonicités de la force centrale avec le premier voisin. Dans ces conditions, l'absorption au voisinage de la résonance est décrite par une équation d'oscillateur dont l'amortissement est indépendant de la fréquence. La constante diélectrique est de la forme

$$(3.12) \quad \epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \omega_{T0}^2}{\omega_{T0}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_{T0}}$$

Pour déterminer les paramètres de la résonance on peut effectuer des mesures d'absorption directement en analysant la réflexion et la transmission ; la relation entre la transmission T d'un échantillon d'épaisseur l et la réflexion d'un échantillon épais étant donné par la relation (de 10 à 25 et

de 32 à 60 μ cf Fig 33)

$$(3.13) \quad T = \frac{(1-R)^2 \exp -\alpha \ell}{1 - R^2 \exp -2\alpha \ell}$$

Cependant, au voisinage de la fréquence de réseau l'absorption est si forte ($\lambda = 28 \mu \propto \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) qu'un échantillon de 10 μ ne transmet que $e^{-10} \simeq 10^{-4}$; il n'est pas possible de tailler avec précision de tels échantillons, aussi les seules valeurs d'absorption connues sont obtenues par analyse Kramer-Kronig (entre 25 et 30 μ Cf Fig 33) avec assez peu de précision.

En choisissant $\epsilon_{\infty}, \epsilon_0, \omega_{\tau 0}, \Gamma_{\tau 0}$ on arrive à décrire convenablement la résonance près de $\omega_{\tau 0}$ pour $\omega_q > \omega_{\tau 0}$ mais pas pour $\omega_{\tau 0} > \omega_q$ -

Barker⁵⁰ a effectué de nouvelles mesures infrarouges (10-60 μ) précédemment effectuées par Kleinman et Spitzer⁵¹ (seulement de 12 à 24 μ) ce qui a permis de donner de nouvelles valeurs pour $\omega_{\tau 0}, \Gamma_{\tau 0}, \epsilon_0, \epsilon_{\infty}$ notées tableau 13; mais on ne peut pas décrire la résonance pour $\omega_{\tau 0} > \omega_q$ avec $\Gamma_{\tau 0}$ constant.

Tableau 13

Paramètres de la constante diélectrique avec amortissement $\Gamma_{\tau 0}$ indépendant de la fréquence.

	Kleinman et Spitzer	Barker
ϵ_{∞}	8,46	9,09
ϵ_0	10,18	11,01
$\omega_{\tau 0}$	366,0	366,0
$\Gamma_{\tau 0}$	1,1	1,1

Barker a donc proposé un modèle où l'amortissement serait dépendant de la fréquence. Ce modèle tient compte directement des combinaisons à deux phonons dans le terme d'amortissement. La constante diélectrique devant posséder une partie réelle et imaginaire satisfaisant la relation de Kramers-Kronig, une forme possible consiste à introduire dans le coefficient d'amortissement des fonctions d'oscillateurs amortis analogues à (3.12).

La forme proposée étant

ABSORPTION INFRAROUGE

$\lambda < 25\mu$ MESURES KLEINMAN & SPITZER

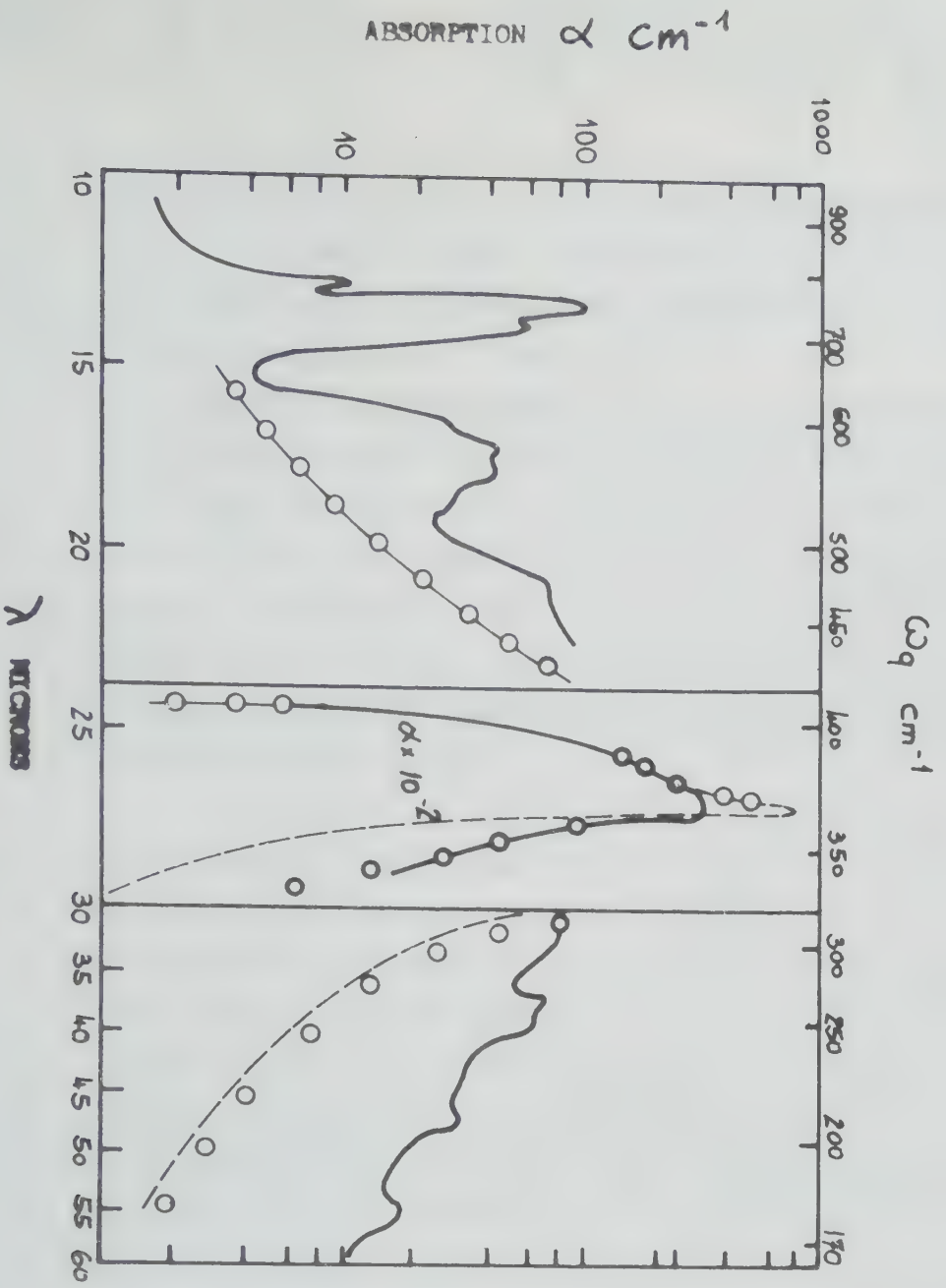
$\lambda > 30\mu$ MESURES BARRER

$25\mu < \lambda < 30\mu$ ANALYSE KRAMERS KRONIG

THEORIE A 1 OSCILLATEUR
 $\Gamma = Cte$

THEORIE DE BARRER

$\Gamma(\omega_1, \omega_0, \omega_1, \omega_2)$



ABSORPTION GAP 300° K.

Fig. 59

$$(3.14) \quad \varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \omega_{\tau_0}^2 (1 - \sum_{i=1}^n S_i)}{\omega_{\tau_0}^2 - \omega^2 + i \omega \Gamma_{\tau_0} - \sum_{i=1}^n \frac{S_i \omega_i^2 \omega_{\tau_0}^2}{\omega_i^2 - \omega^2 + i \Gamma_i \omega}} \quad -95$$

En choisissant trois oscillateurs de fréquences $\omega_{\tau_0} = 363$, $\omega_1 = 349$, $\omega_2 = 358 \text{ cm}^{-1}$ il est possible de donner une représentation meilleure de l'absorption au voisinage immédiat de ω_{τ_0} .

Loin de la résonance, les pics d'absorption sont dûs aux combinaisons des branches de phonons acoustiques transverses et longitudinales TA, LA Fig Pour $\omega_q > \omega_{\tau_0}$ les pics d'absorption étant de la forme $Lo + Lo$, $To + To$, $Lo + TA$, $To + LA$ et pour $\omega_q < \omega_{\tau_0}$, $To - LA$, $TA + TA$, $Lo - TA$ et $TA + LA$. Cette analyse ayant lieu loin de la résonance, elle peut se réaliser avec les données infrarouges et n'entre pas dans le cadre de cette étude.

La figure 34 représente la dispersion des polaritons pour $\omega_q < \omega_{\tau_0}$; la courbe a) correspond au modèle d'oscillateur à amortissement constant de Kleinman et Spitzer; la courbe b) correspond au modèle d'oscillateur à amortissement dépendant de la fréquence de Barker (la détermination des paramètres étant dans ce cas obtenue d'après les données de diffusion Raman de Henry et Hopfield⁴⁹ pour $\Theta = 0$).

Nos points expérimentaux sont représentés par un segment dans l'espace k . Les différences sur les courbes de dispersion sont faibles et de la forme de la courbe il est difficile d'en déduire des renseignements sur la résonance. On peut noter l'accord de nos valeurs avec celles obtenues par diffusion Raman par Henry et Hopfield⁴⁹, les points expérimentaux se situant approximativement sur la courbe théorique de Barker b).

La figure 35 représente a) la courbe d'absorption obtenue par la théorie de l'oscillateur unique de Kleinman et Spitzer $\Gamma_{\tau_0} = c k^2$; b) la courbe théorique de Barker selon la théorie (3.14) avec trois oscillateurs $\omega_{\tau_0}, \omega_1, \omega_2$; c) représente pour $\lambda < 30 \mu$ le résultat de l'analyse Kramers-Kronig des réflexions infrarouges et pour $\lambda > 33 \mu$ les mesures directes d'absorption en tenant compte de la somme de l'absorption fondamentale et des bandes de combinaisons. Nos points expérimentaux sont notés avec un segment d'incertitude (négligeable sur ω) les points situés près de la résonance ω_{τ_0} montrent

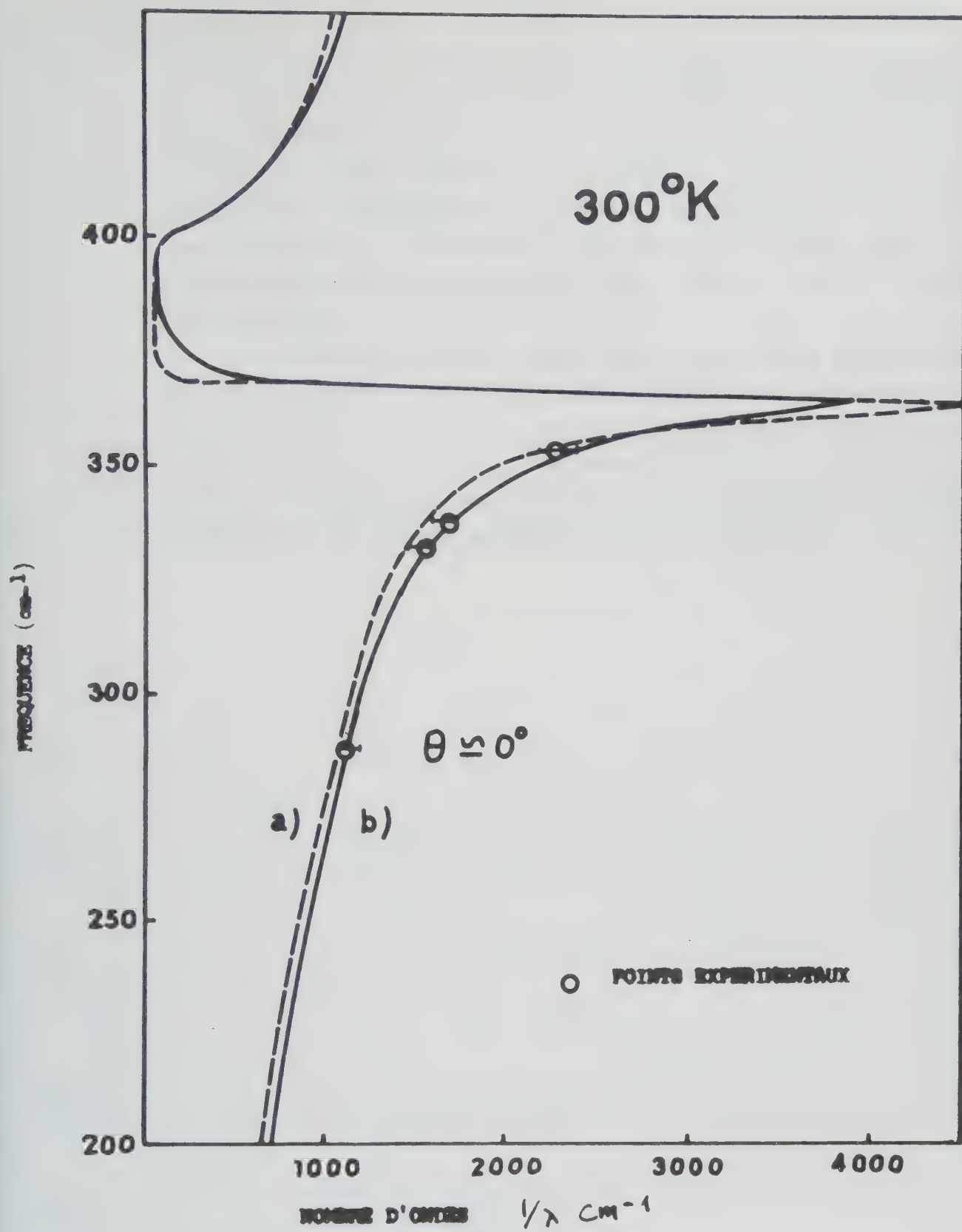


Fig. 3A

que le modèle de Barker rend mieux compte de la situation que celui de Kleinman et Spitzer. La forme théorique $M(\omega, \omega_{T0}, \omega_1, \omega_2)$ permet de mieux rendre compte de la structure de l'absorption; elle permet de contrôler l'élargissement de $\chi(\omega)$ de manière asymétrique. La forme analytique de Γ n'est qu'une possibilité. L'introduction des termes résonants dans l'absorption pour décrire les effets à deux phonons est une hypothèse raisonnable.

La méthode expérimentale mise en oeuvre a donc permis de nouvelles mesures d'absorption conduisant à la conclusion que les forces anharmoniques sont responsables de l'amortissement au voisinage de la fréquence transverse de réseau et qu'il n'est pas possible de décrire correctement cet amortissement par un terme indépendant de la fréquence.

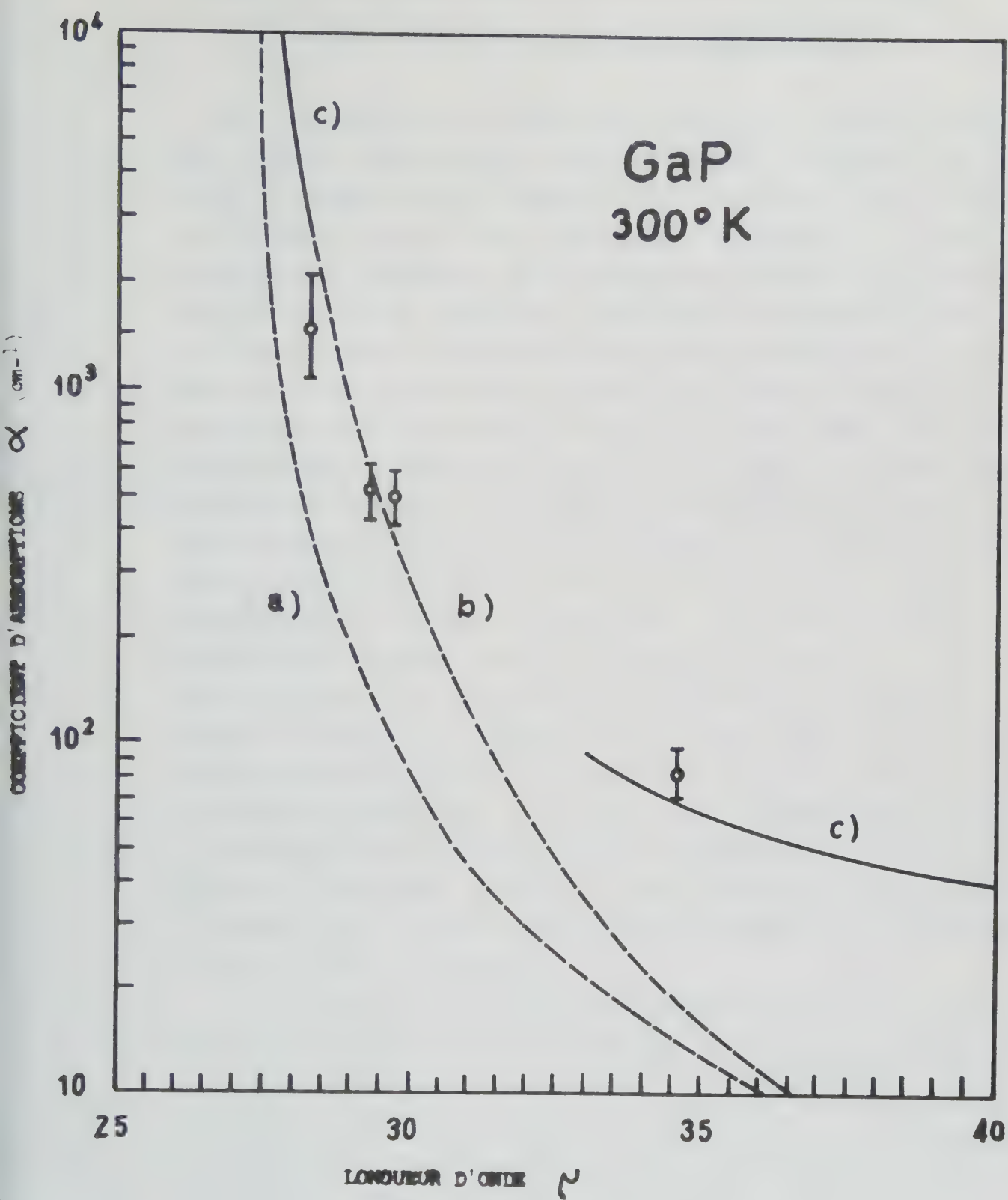


Fig. 35

CHAPITRE IV - EXCITATION des VIBRATIONS MOLECULAIRES

PAR LES TECHNIQUES DE L'OPTIQUE NON-LINEAIRE

Dans le chapitre II nous avons défini une méthode d'excitation optique non-linéaire, nous permettant d'étudier les transferts d'énergie vibrationnelle dans un cristal dans le domaine de fréquence proche d'une oscillation transverse de réseau. L'excitation possédait un caractère collectif et nous avons pu la décrire par un équation d'oscillateur harmonique amorti. La méthode nous a permis de mesurer cet amortissement. Dans ce chapitre nous avons voulu utiliser une méthode expérimentale en rapport avec la méthode d'excitation cohérente. Nous avons indiqué cette possibilité Fig 16 ; il s'agit de l'effet Raman stimulé. En raison de la dispersion, les relations entre vecteurs d'ondes (2.42) ne sont en général pas satisfaites pour des situations colinéaires dans les cristaux. S'il existe une possibilité de situation colinéaire elle est intéressante pour l'excitation par effet Raman stimulé. La fréquence de vibration alors excitée n'est qu'une valeur appartenant à une bande, par exemple : $\omega_p \in \{\omega_{\nu}\}$ dans le cas du GaP. Dans un gaz la dispersion étant négligeable les vecteurs d'ondes (2.42) sont pratiquement colinéaires ; si le gaz donne l'effet Raman stimulé la vibration correspondante (qui ne possède pas de dispersion $\frac{d\omega}{dk} = 0$) peut être excitée de cette façon à condition d'être au dessus d'une certaine valeur seuil dépendant de la puissance du champ et de la pression.

En dehors de ce seuil, la méthode d'excitation cohérente peut être utilisée en relais. Le gaz choisi pour cette étude est l'hydrogène car il donne assez facilement l'effet Raman stimulé, ensuite sa structure est très simple et il ne possède qu'un mode de vibration. Dans le chapitre V nous mesurons la durée de vie vibrationnelle correspondant à des transferts d'énergie, de nature différente de ceux ayant lieu dans les solides.

1. Excitation de vibrations moléculaires par effet Raman stimulé.

a) description classique.

Lorsque les champs électromagnétiques sont intenses ils peuvent être représentés comme une grandeur classique (vecteur en re-

présentation complexe).

Une molécule diatomique est caractérisée par ses deux noyaux et les cortèges électroniques. Lorsque les noyaux s'écartent de leur position d'équilibre les forces de rappel sont en première approximation proportionnelles au déplacement. Si on néglige les termes anharmoniques du potentiel, les mouvements relatifs des noyaux peuvent être représentés par une équation d'oscillateur harmonique ; nous utilisons donc un formalisme analogue à celui du Chapitre I, nous reprenons la même équation de mouvement :

$$(4.1) \quad -\omega^2 Q + i\gamma\omega Q + \omega_v^2 Q = 0$$

γ représentant l'amortissement de l'oscillateur, choisi de sorte que $\gamma = \Delta\omega$, $\Delta\omega$ étant la largeur de raie Raman spontanée.

ω_v représente la fréquence de vibration de la molécule dans le premier état excité $v = 1$, Q est la coordonnée relative par rapport à la position d'équilibre. Dans cette théorie la vibration est supposée excitée thermiquement, en fait la théorie quantique indique qu'il s'agit d'un mouvement de fluctuation.

La polarisabilité de la molécule comprend un terme constant α_0 et un terme proportionnel au déplacement $Q_0 \frac{\partial \alpha}{\partial Q}$, le déplacement étant le mouvement de fluctuation de point zéro de fréquence ω_v défini précédemment. Si on envoie sur le milieu un champ intense E_L le moment dipolaire induit peut s'écrire $p = \alpha E_L$ avec

$$(4.2) \quad \alpha = \alpha_0 + Q \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \quad \text{et}$$

$$(4.3) \quad p = \alpha_0 E_L \exp i\omega_L t + E_L Q \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \exp -i(\omega_L + \omega_v)t$$

En plus d'une onde de polarisation à la fréquence laser ω_L , le milieu diffuse deux ondes de fréquences $\omega_L + \omega_v$ et $\omega_L - \omega_v$ correspondant à la diffusion Raman spontanée.

Dans cette description classique on trouve autant de molécules dans l'état excité que dans l'état fondamental. En fait la statistique de Boltzmann indique que le nombre de molécules dans l'état excité est très faible puisque $\hbar \omega_v \gg k_B T$ $T = 300^\circ K$. Donc pratiquement seule la diffusion Stokes (correspondant au passage de la molécule dans l'état excité) est importante au

début de la diffusion. Nous allons montrer que dans certaines conditions le champ stokes peut être amplifié, les oscillations ayant démarré sur la diffusion spontanée.

Le mécanisme qui a lieu est à rapprocher de celui de l'excitation cohérente et peut être décrit dans les mêmes termes. L'énergie libre de la molécule comprend des termes non linéaires de la forme (2.6)2

$$(4.4) \quad U^{NL} = - \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q E^2$$

Dans le cas présent E^2 est en fait représenté par les termes E_L^2 , E_S^2 et surtout $E_L E_S^*$ qui est un terme de battement des deux ondes laser et stokes. Ce terme seul est intéressant car il donne une force de fréquence $\omega_L - \omega_S$ précisément en résonance avec les oscillations de la molécule. C'est donc cette force qui agit essentiellement et provoque des oscillations de grande amplitude. Cette force étant donnée par (2.8)

$$F^{NL} = - \frac{\partial U^{NL}}{\partial Q}$$

en conservant les mêmes notations pour les champs

$$(4.5) \quad \begin{aligned} E_L(\omega_L, \underline{z}) &= \hat{e}_1 A_L(\underline{z}) \exp i \underline{k}_L \cdot \underline{z} \\ E_S(\omega_S, \underline{z}) &= \hat{e}_2 A_S(\underline{z}) \exp i \underline{k}_S \cdot \underline{z} \\ F &= \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \left\{ A_L A_S^* \exp i (\underline{k}_L - \underline{k}_S) \cdot \underline{z} - i (\omega_L - \omega_S) t \right\} + cc \end{aligned}$$

Cette force agissant au second membre de l'équation (4.1) provoque des oscillations forcées d'amplitude $Q_{\pm}$. Les autres forces ayant une influence négligeable, celles de fréquence nulle déplacent la position d'équilibre.

Soient les composantes de Fourier :

$$(4.6) \quad Q_{\pm} = \frac{1}{4\mu\omega_v} \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{A_L A_S^*}{\omega_v - (\omega_L - \omega_S) \mp i \frac{\gamma}{2}} \exp \pm i (\underline{k}_L - \underline{k}_S) \cdot \underline{z} - i (\omega_L - \omega_S) t$$

On note que cette amplitude croît avec celle du champ laser et du champ stokes.

A cette excitation vibrationnelle correspond une polarisation $P(\omega_S)$ donnée par (4.2), soit pour Q_{+} :

$$(4.7) \quad P(\omega_S, \underline{z}) = - \frac{i}{4} \frac{N}{\mu\omega_v} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \frac{A_S |A_L|^2}{\frac{\gamma}{2} - i (\omega_v - (\omega_L - \omega_S))} \exp i (\underline{k}_S \cdot \underline{z} - \omega t)$$

En annexe 3 est donnée la relation entre la polarisation et le champ rayonné soit

A la résonance $\omega_L - \omega_s = \omega_v$ cette équation se met sous la forme :

$$(4.8) \quad \frac{\nabla A_s}{A_s} = e |A_L|^2$$

Ceci montre que la croissance de l'onde stokes est exponentielle, son intensité suivant la loi :

$$(4.9) \quad I_s(z) = I_s(0) \exp g z$$

Le gain g étant proportionnel à l'intensité laser $|A_L|^2$ et à la densité des molécules $\sim N$

$$(4.10) \quad g = \frac{4\pi^2}{n(\omega_s)} \frac{N}{\lambda_s} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \frac{|A_L|^2}{\rho \gamma \omega_v}$$

Pour l'hydrogène le gain vaut $1,5 \times 10^{-3} \text{ cm MW}^{-1}$ à 1 at. G. Bret⁴⁴.

Au champ stokes intense est donc associée une excitation moléculaire intense. La phase des vibrations Q est celle imposée par les champs. A cette excitation moléculaire correspond une modulation de la susceptibilité du milieu sous forme d'onde progressive ; d'après 4.2 cette modulation de susceptibilité est égale à la résonance à :

$$(4.11) \quad \chi = NQ \frac{\partial \alpha}{\partial Q} = N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \frac{i}{2\rho \gamma \omega_v} A_L A_s^* \exp i(\underline{k}_L - \underline{k}_s) \cdot \underline{r} - i\omega_v t + \text{cc.}$$

Cette modulation peut avoir lieu pour n'importe quelle valeur de $\underline{k} = \underline{k}_L - \underline{k}_s$, il y a indépendance de $\underline{k}$ et de ω_v il n'y a pas de dispersion ni de problème de synchronisme de phases analogues à ceux rencontrés chapitre III ; il ne s'agit pas d'une propagation d'une excitation collective possédant une dispersion, dans le cas d'un gaz chaque molécule peut vibrer indépendamment des autres.

L'expérience montre qu'en plus du champ stokes on observe un champ Antistokes de fréquence $\omega_{As} = \omega_L + \omega_v$. On pourrait expliquer cette diffusion comme suit cf b: un photon laser et un quantum de vibration donnent un photon ω_{As} la molécule passant d'un état excité $v = 1$ à l'état fondamental $v = 0$. En fait étant donné le peu de molécules dans le niveau excité, ce n'est pas le mécanisme le plus important. Le processus de diffusion peut être interprété de façon classique. Il s'agit d'une diffusion cohérente sur le milieu dont la polarisabilité

est modulée selon (4.11), la description classique que l'on peut en faire est identique à celle de (II. 4, b1).

Cette diffusion est assujettie à la condition de synchronisme des phases $2 \underline{k}_L = \underline{k}_S + \underline{k}_{AS}$. Elle peut se produire pour tous les champs existants et donner lieu ainsi à des champs de fréquence $\omega_L, \omega_L \pm 2\omega_V$ etc...

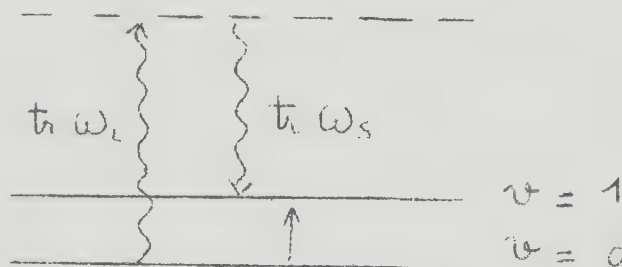
L'équation gouvernant la croissante de I_{AS} étant de la forme

$$\nabla A_{AS} = \mathcal{C} A^2, A^* \exp -i(2k_L - k_S - k_{AS}) \cdot \underline{z}$$

b Description quantique

La description classique précédente ne met pas en évidence les populations de molécules dans le niveau de base $v = 0$ et le niveau excité $v = 1$. On peut donner également les résultats précédents en termes de nombre de photons par mode du champ électromagnétique.

La diffusion stokes peut être schématisée par l'absorption d'un quantum $\hbar \omega_L$, l'émission d'un quantum $\hbar \omega_S$ et le passage d'une molécule du niveau $v = 0$ vers le niveau $v = 1$. (pratiquement seul le niveau $v = 1$ est excité en raison des anharmonicités de la molécule)



La probabilité d'émission étant de la forme :

$$P_{\text{emiss}} \sim |\langle n_L - 1, n_S + 1, 1 | \mathcal{H} | n_L, n_S, 0 \rangle|^2$$

$$P_{\text{emiss}} \sim n_L (n_S + 1)$$

La probabilité d'absorption :

$$P_{\text{abs}} \sim |\langle n_L + 1, n_S - 1, 0 | \mathcal{H} | n_L, n_S, 1 \rangle|^2$$

$$P_{\text{abs}} \sim (n_L + 1) n_S$$

Dans le mode stokes la population varie selon l'équation d'évolution :

$$(4.12) \quad \frac{dn_S}{dt} = \mathcal{C} N_0 n_L (n_S + 1) - \mathcal{C} N_1 n_S (n_L + 1)$$

Au début de l'interaction $n_S \ll 1$ et le nombre de molécules dans l'état $v = 1$ est négligeable $\frac{N_1}{N_0} = \exp -\hbar \omega_V / k_B T \sim 10^{-7}$ à 300°K

la diffusion Raman est dite spontanée et (4.12) devient :

$$(4.13) \quad I_s \sim N I_L \quad \text{ou} \quad \frac{dn_s}{dt} = \mathcal{C} N n_L$$

Si n_s croît l'équation (4.12) peut se mettre sous la forme :

$$(4.14) \quad \frac{dn_s}{n_s dt} = \mathcal{C} (N_0 + N_1) n_L$$

On pénètre dans le domaine de la diffusion stimulée, dans ce cas le nombre de molécules dans le niveau excité n'est plus celui de l'équilibre thermique et peut atteindre le rapport de $10^{-2} N_0$ à 300°K (au lieu de 10^{-9}) lorsque l'énergie diffusée dans l'onde stokes est de l'ordre de $10^{-2} I_L$ environ.

2. Excitation moléculaire par la méthode de l'excitation cohérente.

Si le gaz étudié présente l'effet Raman stimulé, il peut être intéressant d'envoyer les deux ondes intenses I_s et I_L sur le même gaz placé dans une autre cellule mais à pression si basse, par exemple, qu'il ne pourrait pas présenter d'effet Raman stimulé, compte tenu de la puissance laser disponible. Dans ces conditions l'effet Raman stimulé produit dans une cellule servant de source, ainsi que le laser, pour exciter une autre cellule par la méthode d'excitation cohérente décrite chapitre II. Fig 36.

Dans la description précédente 1 a et 1 b nous n'avons pas mis en évidence la notion de seuil. L'intensité stokes croît exponentiellement avec un gain donné par (4.10). Ce gain ne tient pas compte du nombre de modes $\frac{8\pi\nu^2}{c^3} \Delta\nu$ du champ électromagnétique dans la largeur de raie stokes. D'autre part les valeurs de diffusion spontanée permettent la détermination du coefficient $\mathcal{C}$ de (4.12). Celui-ci s'exprime en terme de section efficace σ ou de section différentielle efficace par molécule et par polarisation soit :

$$(4.15) \quad \frac{dV}{d\Omega} = \frac{1}{2} \frac{V}{4\pi N}$$

(4.13) donne pour n_s en fonction de la distance de parcours

$$\frac{dn_s}{dz} = \frac{\mathcal{C} N_0}{c} n_L = - \frac{dn_L}{dz}, \quad c \text{ vitesse de la lumière dans le gaz}$$

soit $n_L(z) = n_L(0) \exp - \frac{\mathcal{C} N_0}{c} z$

La section efficace pour les ω modes s'écrit :

$$(4.16) \quad \sigma = \frac{\mathcal{C} N_0}{c} \frac{8\pi\nu^2}{c^3} V \Delta\nu$$

et en tenant compte de (4.15) on peut mettre le gain stokes de (4.14) sous la forme

$$(4.17) \quad g = \frac{\mathcal{E}}{c} (N_0 - N_1) = \frac{d \nabla c^3}{d \omega \nu_s \Delta \nu} \frac{N_0 - N_1}{N_0} \frac{N}{V} h_L$$

On peut placer le gaz dans une cavité réfléchissante. Des oscillations pourront se produire lorsque les photons réfléchis, après un parcours L seront en nombre au moins égal à ceux qui se produisent à cet endroit, ce qui donne la condition d'accrochage tirée de 4.9

$$(4.18) \quad R \exp g L \geq 1.$$

Cette expression fait apparaître un seuil pour le gain qui se traduit pour un gaz donné, par une puissance minimum à pression donnée, ou par une pression minimum à puissance donnée. En pratique on peut focaliser l'énergie d'un laser pour augmenter le champ dans un très petit volume et l'effet se produit même en dehors d'une cavité pour un gain de l'ordre de 30, en un seul passage.

Par cette méthode d'excitation cohérente il est donc possible d'obtenir une excitation moléculaire intense, c'est-à-dire un nombre de molécules excitées proportionnel à

$$(4.19) \quad \frac{dn_s}{dt} = \frac{dN_1}{dt} \sim \mathcal{E} N_0 n_i n_s \sim p n_i n_s$$

P étant la pression. Cette méthode est utilisée dans le cas de l'hydrogène pour des pressions inférieures à 1 at. où il est difficile d'obtenir l'effet Raman stimulé avec un laser de puissance de l'ordre de 50 MW/cm².

3. Mécanisme de relaxation vibrationnelle dans l'hydrogène.

De nombreuses théories quantiques ont pour but de mettre en forme le mécanisme de relaxation vibrationnelle (Ref 65, 75, 81, 83, 84) ; ici le but n'est pas de discuter ces théories mais plutôt de donner des valeurs quantitatives des temps de relaxation à température normale (la plupart des mesures sont effectuées pour des hautes températures). Nous rappelons seulement le mécanisme principal responsable de la relaxation vibrationnelle.

En raison de l'anharmonicité de la vibration seul le ni-

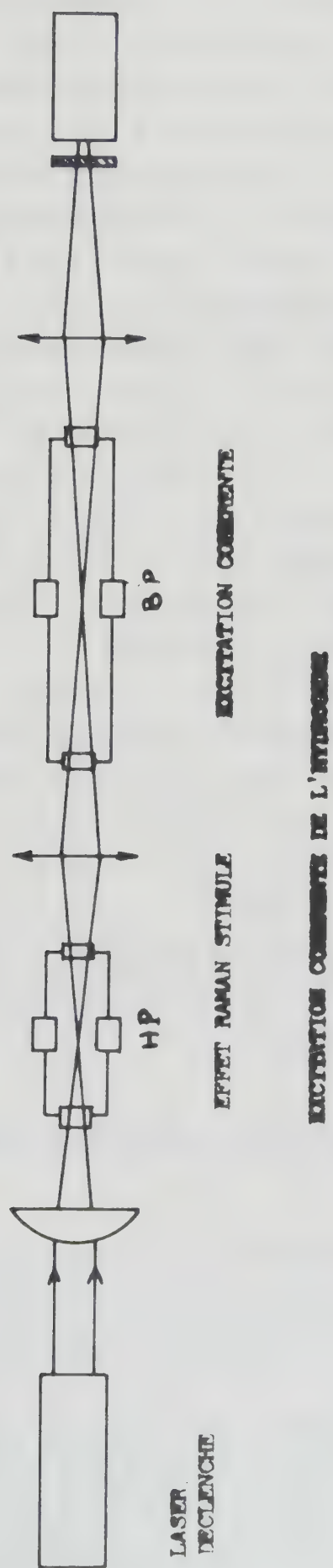


Fig. 36

veau vibrationnel $v = 1$ est excité par effet Raman. Le faible moment d'inertie de la molécule d'hydrogène implique des fréquences de rotation élevées et les transitions vibrationnelles sont couplées aux niveaux rotationnels. La raie de diffusion Raman spontané possède une structure correspondant aux niveaux rotationnels $J = 0, 1, 2$. A température normale l'hydrogène est composé de $3/4$ d'ortho-hydrogène et de $1/4$ de parahydrogène correspondant respectivement à J impair et J pair. La raie de transition $J = 1$ est la plus intense lors de la diffusion Raman spontané et pratiquement seulement cette transition est excitée par effet Raman stimulé dans l'hydrogène normal. La relaxation de cette vibration n'est pas radiative puisque la molécule n'est pas polaire, elle a lieu essentiellement sous l'effet des collisions binaires.

Les molécules possédant une vitesse suffisante introduisent par collision un potentiel de perturbation de durée comparable à la période de vibration et favorisant la désexcitation. Peu de chocs sont efficaces à température normale, le rapport des chocs efficaces est de l'ordre de 10^7 à 10^{10} . La probabilité que deux molécules excitées se rencontrent est très faible à l'équilibre thermique mais pas négligeable dans le cas de l'excitation Raman stimulé permettant d'atteindre un rapport de l'ordre de 10^{-3} dans les populations des niveaux. Une propriété remarquable de la désexcitation par collision binaire est que la probabilité de chocs augmente avec la pression et que par conséquent le temps de relaxation varie inversement proportionnellement à la pression.

4. Effets thermiques associés à la relaxation vibrationnelle, J. Ducuing⁵³.

Dans le cas de l'hydrogène on peut admettre que le processus déterminant la relaxation vibrationnelle est celui des collisions binaires produisant un transfert d'énergie vibration-translation.

La distribution des vitesses des molécules est modifiée lors de la désexcitation. L'énergie totale de translation augmente et entraîne une élévation de température. Si la zone excitée ne représente qu'un faible volume par rapport au volume total,

la densité locale des molécules diminue, par suite la susceptibilité linéaire décroît. La variation d'indice Δn au cours du temps doit être caractéristique de la relaxation tant que le volume où s'effectue le transfert d'énergie n'est pas modifié par diffusion thermique ; en effet, le dépôt de chaleur a lieu à densité constante, sous l'effet de l'augmentation de température la densité diminue en donnant une onde acoustique qui se propage. Il est donc nécessaire d'étudier au préalable la diffusion thermique pour comparer le temps caractéristique τ_d de diffusion au temps de relaxation τ ; L'expérience n'est simple que si $\tau < \tau_d$.

a. Etude de la diffusion thermique dans un gaz.

Supposons que l'on dépose de la chaleur à l'intérieur d'une surface sphérique de rayon σ_0 , située dans un gaz. L'origine des temps étant choisie à la fin du dépôt de chaleur, à ce moment la température à la coordonnée $r = 0$ et au temps $t = 0$ est $T(0,0)$.

L'évolution de la température dans l'espace et temps est donnée par l'équation de propagation de la chaleur dans un milieu diffusant :

$$(4.23) \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\Lambda}{\rho c_p} \Delta_r T = \alpha \Delta_r T$$

Δ_r : opérateur laplacien, t le temps, α le facteur de diffusion (cm^2/s) est relié au libre parcours moyen Λ par la relation $\alpha = \frac{\Lambda}{\rho c_p}$, c_p est la chaleur spécifique à pression constante et ρ la densité du gaz. Ces paramètres sont tabulés dans les handbooks of Physics and Chemistry ; Pour l'hydrogène les valeurs sont les suivantes :

$$\rho = \frac{2}{22,4} \cdot 10^{-3} = 0,9 \cdot 10^{-4} \text{ g at}^{-1} \text{cm}^{-3}$$

$$\Lambda = 18,2 \cdot 10^{-4} \text{ W cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ à } 300^\circ \text{ K}$$

$$c_p \simeq 7/2 R \text{ avec } R = 4,12 \text{ Jg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1} \quad c_p = 14 \text{ Jg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

Pour résoudre plus facilement l'équation (4.23) nous supposons que la zone initiale possède une distribution de température gaussienne d'écart type σ_0 . Cette forme analytique a assez peu d'importance pour évaluer les ordres de

grandeurs, elle permet de résoudre simplement l'équation par transformation de Fourier. Soit donc la condition initiale

$$(4.24) \quad T(z, 0) = T_0 \frac{\exp -\frac{z^2}{2\sigma_0^2}}{(\sigma_0 \sqrt{2\pi})^3}$$

l'énergie possédant une distribution normalisée de la forme

$$(4.25) \quad u(z, 0) = C_p T(z, 0) -$$

$\int u(z, 0) dz$ représente l'apport total de chaleur.

Au cours du temps cette distribution d'énergie s'élargit et nous allons évaluer la vitesse de cet élargissement. Prenons les images de $T(z, t)$ dans l'espace de Fourier

$$(4.26) \quad T(k, t) = \int T(z, t) e^{-ikz} dz = \mathcal{F}\{T(z, t)\}$$

L'opérateur Δr est remplacé par $-k^2$ et on peut écrire (4.23):

$$\frac{\delta T(k, t)}{T(k, t)} = k^2 \alpha dt$$

Par intégration on obtient

$$(4.27) \quad T(k, t) = T(k, 0) \exp -k^2 \alpha t -$$

Nous avons pris une distribution gaussienne car

$$\mathcal{F}\{e^{-\mu z^2}\} = e^{-\mu k^2}$$

Donc (4.27) après transformation inverse $\mathcal{F}^{-1}$ s'écrit

$$T(z, t) = \frac{T_0}{(\sigma_0 + \sqrt{2\alpha t})^3} \exp -\frac{z^2}{2\sigma_t^2}$$

La distribution reste gaussienne et l'écart type σ_t évolue selon la loi

$$(4.28) \quad \sigma_t^2 = \sigma_0^2 + \frac{\Lambda t}{2\pi^2 \rho C_p}$$

L'amplitude maximum de la distribution décroît comme σ_t^{-3} et sa largeur croît selon une loi de la forme $(\sigma_0^2 + bt)^{\frac{1}{2}}$. Le temps caractéristique nécessaire à la chaleur pour diffuser de σ_0 mm à partir d'une gaussienne initiale caractérisée par σ_0 mm est de l'ordre de

$$(4.29) \quad \tau_{\text{diff}} \simeq \frac{\rho C_p}{\Lambda} \sigma_0^2$$

Pour différentes substances sont notés les temps de diffusion τ_{diff} en at^{-1} pour un parcours de 10^{-1} cm.

Tableau 14

Subsante	Σ diff	en $\mu s \times at^{-1}$ pour 1 mm
C6 H6 liquide	10^4	
C H4 gaz	3.10^2	
N2 gaz	$0,5.10^2$	
H2 gaz	$0,9.10^3$	

Les temps caractéristiques de diffusion sont donc de l'ordre de la centaine de $\mu s.at^{-1}$ pour la géométrie adoptée : excitation de volumes focaux de l'ordre du mm^3 . Pour des pressions étudiées par effet Raman stimulé 10- 50 at ces temps de diffusion varient de 0,6 à 3 ms. Les temps de relaxation vibrationnelle varient en sens inverse et pour des pressions de 50 atmosphères l'ordre de grandeur est de 10 μs . Pour les hautes pressions il ne doit donc pas y avoir d'influence notable de la part de la diffusion. Ceci, va nous permettre d'établir l'équation d'évolution de la variation d'indice pour des temps inférieurs à Σ diff.

b; Variation d'indice sous l'effet de la relaxation vibrationnelle.

Une molécule qui se désexcite cède au milieu l'énergie $h \omega_r$ en passant du niveau $v = 1$ au niveau $v = 0$. L'élévation de température sous l'effet de cet apport d'énergie à pression constante s'écrit :

$$(4.30) \quad \frac{h \omega_r}{P C_p}$$

C_p est la chaleur spécifique à pression constante.

Pour évaluer la variation d'indice résultant d'une augmentation de température à pression constante il nous faut calculer la dérivée partielle $\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_P$. L'indice de réfraction est de la forme

$$(4.31) \quad n = 1 + 4\pi N \alpha$$

α est la polarisabilité ; pour l'hydrogène il s'agit d'une moyenne entre la polarisabilité longitudinale et transverse puisque la molécule possède une symétrie de révolution. Cette

polarisabilité étant définie pour le niveau fondamental car on néglige la perturbation apportée par les molécules dans l'état excité¹. On peut prendre la valeur $0,7 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

La relation des gaz parfaits nous permet de relier température et pression au nombre de molécules N , P_0 et T_0 étant pris comme référence 1 at, 273 K :

$$(4.32) \quad N(P, T) = N(P_0, T_0) \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0}$$

D'où la variation d'indice en fonction de la température et de la pression

$$(4.33) \quad n(T, P) = 1 + \left[n(T_0, P_0) - 1 \right] \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0}$$

La dérivée partielle cherchée s'écrit

$$(4.35) \quad \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_P = - \left[n(T_0, P_0) - 1 \right] \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T^2}$$

Si à l'instant initial le milieu possède $\Delta N_e(0)$ molécules excitées en écart par rapport à la population d'équilibre, après relaxation dans le volume initial, l'indice a diminué de la valeur

$$(4.36) \quad \Delta n = \Delta N_e(0) \frac{\hbar \omega_r}{\rho C_p} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_P$$

Cet instant initial est défini comme l'instant où le système de molécules cesse d'être excité par effet Raman ou par excitation cohérente, selon le cas.

L'évolution dans le temps de l'indice est donc lié au taux des désexcitations des molécules par l'équation d'évolution suivante, dont la solution est schématisée fig 37

$$(4.37) \quad \frac{\partial \Delta n}{\partial t} = \frac{\Delta_r n}{\rho C_p} + \frac{\hbar \omega_r}{\rho C_p} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_P D_0(z) \frac{d \Delta N_e}{dt}$$

Le premier terme est négligeable aux fortes pressions, le deuxième terme représente la source de chaleur de débit proportionnel à $\frac{d \Delta N_e}{dt}$; $D_0(z)$ est la distribution spatiale du dépôt de chaleur. Dans l'étude de la diffusion thermique on avait choisi une distribution idéale de la forme gaussienne (4.24). En réalité ce facteur n'est pas facile à déterminer, il dépend de l'objectif utilisé pour focaliser les faisceaux, de son réglage et surtout de la divergence des faisceaux

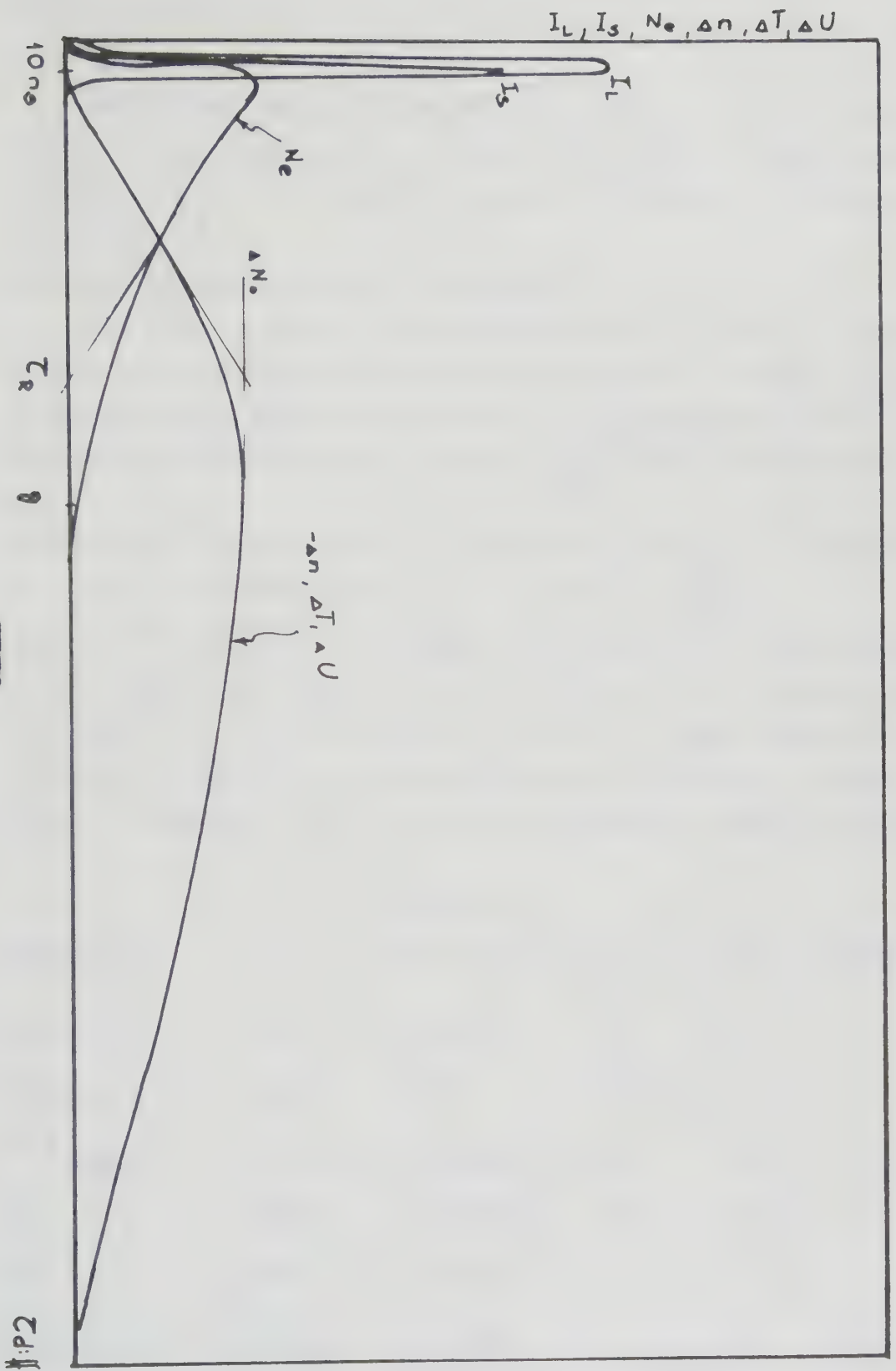


FIG. 57

de lumière stimulée. Dans un premier temps ceci nous oblige à étudier le phénomène de manière intégrée et à ne pas tenir compte du détail de cette distribution. La méthode est définie chapitre V.

Les ordres de grandeur des variations d'indice sont essentiels, puisqu'ils vont en partie déterminer le type de méthode optique que l'on va utiliser pour les mesurer. Cf Tableau 15 J. Ducuing⁵³.

Donnons le calcul pour l'hydrogène :

Un laser donnant une impulsion de $E = 200 \text{ mJ}$ en quelques 10 ns peut donner lieu à une onde stokes de l'ordre de $10^{-2} E$. L'énergie d'un photon stokes est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-19} \text{ J} = \hbar \omega_v$. Par ce procédé on excite environ $\frac{10^{-2} E}{\hbar \omega_v} \approx 10^{16}$ molécules dans un

volume de l'ordre du nm^3 . La dérivée partielle (4.35) vaut à $P = 1 \text{ at}$ $T = 300^\circ\text{K}$ pour $n-1 = 1,4 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_P = 4,25 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{K}^{-1} \text{at}^{-1}$. L'énergie d'un quantum de vibration de l'hydrogène est $\hbar \omega_v = 8,3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ et C_p sont donnés en (4.23). Ce qui donne $\Delta n_o = 3 \cdot 10^{-4}$. Cette variation d'indice est mesurable par strioscopie ou contraste de phase. Dans le chapitre V est définie la technique expérimentale ;

Tableau 15

Substance	$n-1$	$\rho \text{ at}^{-1} \text{ g cm}^{-3}$	$C_p \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$	$\hbar \omega_v \text{ eV}$	$\Delta n_o(\text{max})$
C S ₂ liq	0,67	1,293	-	-	-
C ₆ H ₆ "	0,57	0,88	1,62	13,2	
C H ₄ gaz	$4,4 \times 10^{-4}$	$7,15 \times 10^{-4}$	2,2	3,0	
N ₂ "	3×10^{-4}	$1,25 \times 10^{-3}$	1	2,61	
H ₂ "	$1,4 \times 10^{-4}$	$0,9 \times 10^{-4}$	14	18,2	
Substance	$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_P$	$\frac{1}{\rho C_p} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_P$	$\hbar \omega_v \text{ J}$	$\Delta n_o(\text{max})$	
C S ₂	$8 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	
C ₆ H ₆	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-20}$	$9 \cdot 10^{-4}$	
C H ₄	$1,6 \cdot 10^{-6}$	10^{-3}	$6 \cdot 10^{-20}$	$6 \cdot 10^{-4}$	
N ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-20}$	$4 \cdot 10^{-4}$	
H ₂	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-20}$	$3 \cdot 10^{-4}$	

Nous allons donc étudier les variations temporelles de l'indice en nous intéressant aux temps petits devant τ diff. L'équation (4.37) se réduit donc à (4.38), en supposant que l'on puisse définir un temps de relaxation τ constant pendant toute la phase de desexcitation. Cette hypothèse est plausible tant que la densité de molécules excitées reste faible devant N .

$$(4.38) \quad \Delta n(t, z) = \frac{n \omega_v}{\rho c_p} \left(\frac{\partial n}{\partial \tau} \right)_p \mathcal{D}(z) \Delta N_e(0) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right)$$

que l'on peut mettre sous la forme

$$(4.39) \quad \Delta n(t, z) = \Delta n_0 \mathcal{D}(z) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right)$$

Δn_0 étant calculé Tableau 16. Δn est représenté fig 37 pour les temps $0 < t < \tau$

CHAPITRE V

MESURE DU TEMPS DE RELAXATION DE L'HYDROGENE

1. Etude des variations locales d'indice par les méthodes optiques.

La grandeur caractéristique liée à la variation d'indice, pour la détection optique, est la variation du chemin optique $\Delta \ell$ dont la valeur maximale est :

$$(5.1) \quad \Delta \ell_o = \Delta n_o \sigma_o$$

pour $\Delta n_o = 3.10^{-4}$, $\sigma_o = 1$ mm (max) ce chemin optique exprimé en longueurs d'onde d'un laser à gaz continu d'He. Ne par exemple $\lambda = 0,6.10^{-4}$ cm représente au maximum $\Delta \ell_o = \frac{\lambda}{2}$.

La perturbation constitue un objet de phase qui selon sa taille peut dévier la lumière à la manière d'une petite lentille soit la diffracter. Nous allons comparer les deux situations réfraction et diffraction.

a. Comparaison des angles de réfraction et de diffraction de la lumière sur un objet de phase petit.

a1. Réfraction.

Assimilons la zone excitée à une sphère de rayon σ_o d'indice $n + \Delta n_o$ placée dans un milieu d'indice n . La focale de cette lentille (divergente car Δn_o est négatif) est donc

$$(5.2) \quad f^{-1} = 2 \frac{\Delta n_o}{\sigma_o}$$

Un rayon marginal $\mathcal{Z}$ (fig 38) est dévié de l'angle de réfraction $\alpha \mathcal{Z} = \frac{\sigma_o}{f}$ soit

$$(5.3) \quad \alpha \mathcal{Z} = 2 \Delta n_o$$

a 2. Diffraction.

La diffraction de la lumière par une ouverture de grandeur σ_o est de l'ordre de

$$(5.4) \quad \alpha d = \frac{\lambda}{2 \sigma_o}$$

On peut comparer ces deux angles

$$(5.5) \quad \frac{\alpha \mathcal{Z}}{\alpha d} = \frac{4 \Delta n_o \sigma_o}{\lambda}$$

Compte tenu de la longueur d'onde utilisée et des valeurs mesurées pour σ_0 , pour l'objectif utilisé, on peut dire que $\sigma_0 \sim 0,3 \text{ mm}$ un laser IR $\lambda = 10 \mu$ améliore ce rapport.

$$\sigma_0 \sim 0,3 \text{ mm} \quad \text{un laser IR } \lambda = 10 \mu \quad \text{améliore ce rapport.}$$

Cette condition va nous permettre d'évaluer la quantité de lumière diffractée en utilisant le principe d'Huygens - Fig. 38

2. Calcul de l'énergie totale diffractée sur un objet de phase.

On représente le champ électromagnétique sous forme d'onde plane Σ sans se préoccuper de polarisation. Ceci permet de caractériser le champ par un scalaire en notation complexe, l'amplitude et la phase dépendant des coordonnées d'espace : $A(x, y) e^{i\varphi(x, y)}$ le temps étant implicite. Après avoir traversé l'objet de phase l'onde peut être représentée par une surface équiphas Σ' à un déplacement de $\Delta \ell$ de cette surface d'onde est associé le déphasage $\Delta \varphi = 2\pi \frac{\Delta \ell}{\lambda}$. Le champ diffracté à l'infini dans les directions α, β se déduit du champ exprimé en coordonnées d'espace par transformation de Fourier $\mathcal{F}\{A(x, y)\} = E(\alpha, \beta)$

$$E(\alpha, \beta) = \int \exp i \frac{2\pi}{\lambda} (\alpha x + \beta y) A(x, y) e^{i\varphi(x, y)} dx dy \quad (5.6)$$

En dehors de l'objet de phase l'amplitude est constante ainsi que la phase. Après la traversée de l'objet de phase seule la phase a varié, l'amplitude n'est pas modifiée. Exprimons la variation de phase en fonction du chemin optique :

$$\varphi_+(x, y) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta n_t(x, y, z) dz = \frac{4\pi}{\lambda} \Delta n_t(x, y) \sqrt{\epsilon_0} \quad (5.7)$$

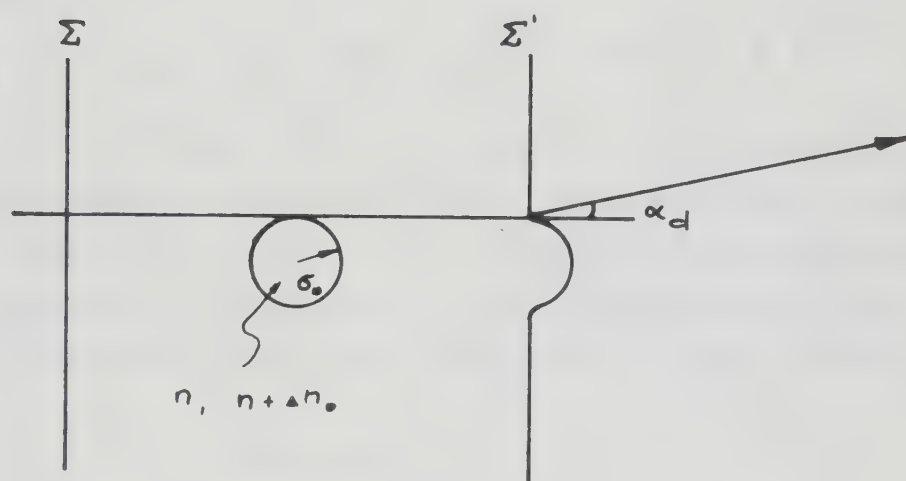
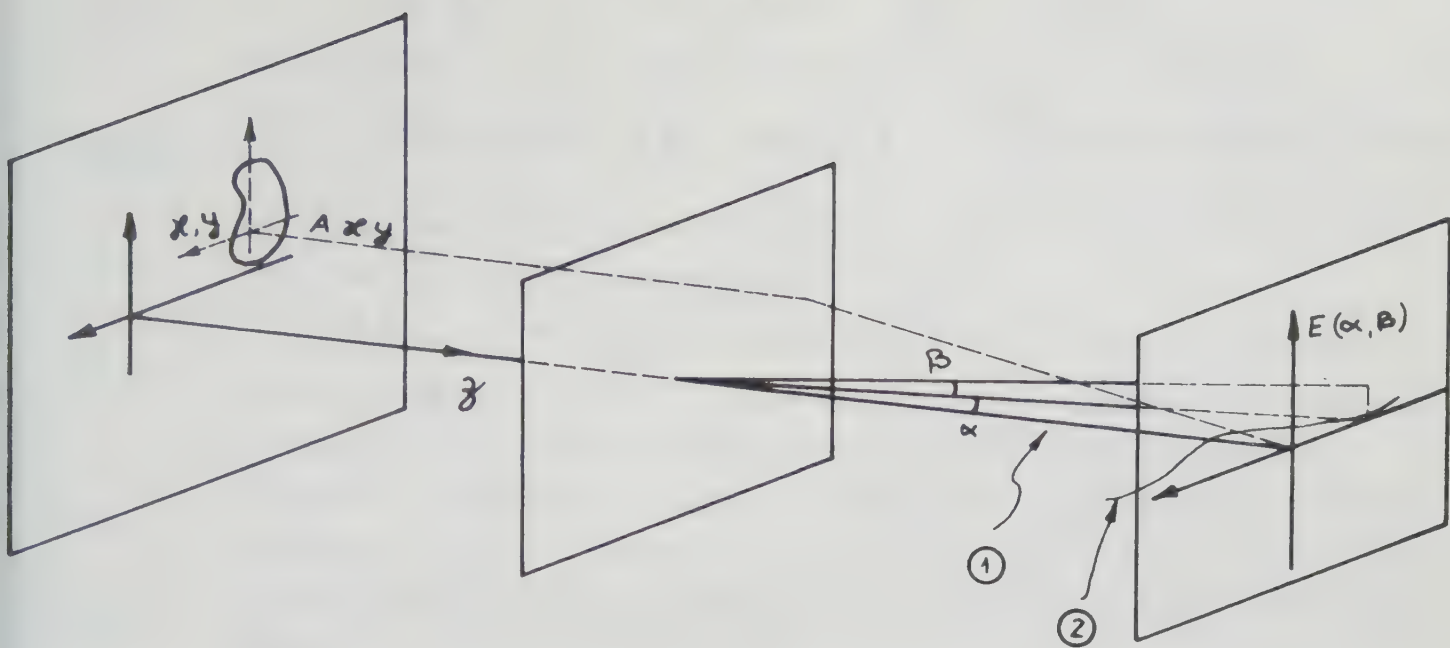
en fait la contribution à cette intégrale a lieu pour $\sigma_0 < z < \sqrt{\epsilon_0}$ où $\Delta n_t < \Delta n_0$; $\varphi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n_0 2\sqrt{\epsilon_0} \ll \pi$ ce qui nous permet de développer l'exponentielle

$$\exp i \varphi \simeq 1 + i \varphi \quad (5.8)$$

L'intégrale (5.7) peut se mettre sous la forme

$$E(\alpha, \beta) = \int \exp i \frac{2\pi}{\lambda} (\alpha x + \beta y) A(x, y) dx dy + \int i \varphi(x, y) A(x, y) \exp i \frac{2\pi}{\lambda} (\alpha x + \beta y) dx dy \quad (5.9)$$

L'amplitude $A(x, y)$ étant indépendante de x et y dans le domaine d'intégration (on suppose que la structure de mode du laser à gaz ne varie pas
lement dans le domaine de rayon σ).



DIFFRACTION PAR UN OBJET DE MASSE

Fig. 38

La première intégrale vaut, $\mathcal{D}(\alpha, \beta)$ distribution de Dirac

$$(5.10) \quad \mathcal{F}\{A_0\} = \mathcal{D}(\alpha, \beta) A_0 \quad (\text{cf fig 38}) \textcircled{1}$$

La deuxième, en utilisant (5.7) et (4.39) peut s'écrire

$$(5.11) \quad \mathcal{F}\left\{iA_0 \frac{4\pi}{\lambda} \Delta n_0 \mathcal{D}(\alpha, \beta) \left(1 - \exp - \frac{t}{\tau}\right)\right\} = i \frac{4\pi A_0}{\lambda} \Delta n_0 \mathcal{D}(\alpha, \beta) \left(1 - \exp - \frac{t}{\tau}\right)$$

L'extension spatiale est représentée par la transformée de Fourier de la variation spatiale d'indice

$$\mathcal{F}\{\Delta n_0 \mathcal{D}(\alpha, \beta)\} = \Delta n_0 \mathcal{D}(\alpha, \beta) \quad \text{cf Fig. 38(2)}$$

Si on dispose un écran opaque de petite dimension dans l'espace de Fourier on peut se débarrasser de la composante centrale (5.10) et observer la lumière diffractée seule (5.11). Dans un premier temps on peut intégrer cette énergie et ne s'intéresser qu'à sa variation temporelle. D'où l'énergie totale diffractée, carré de l'amplitude (5.11) :

$$(5.12) \quad I(t) = \left(1 - \exp - \frac{t}{\tau}\right)^2 \frac{16\pi^2}{\lambda^2} \Delta n_0^2 \mathcal{D}_0^2 A_0^2 \int \mathcal{D}(\alpha, \beta) d\alpha d\beta$$

On peut remarquer que le temps de relaxation intervient dans l'expression.

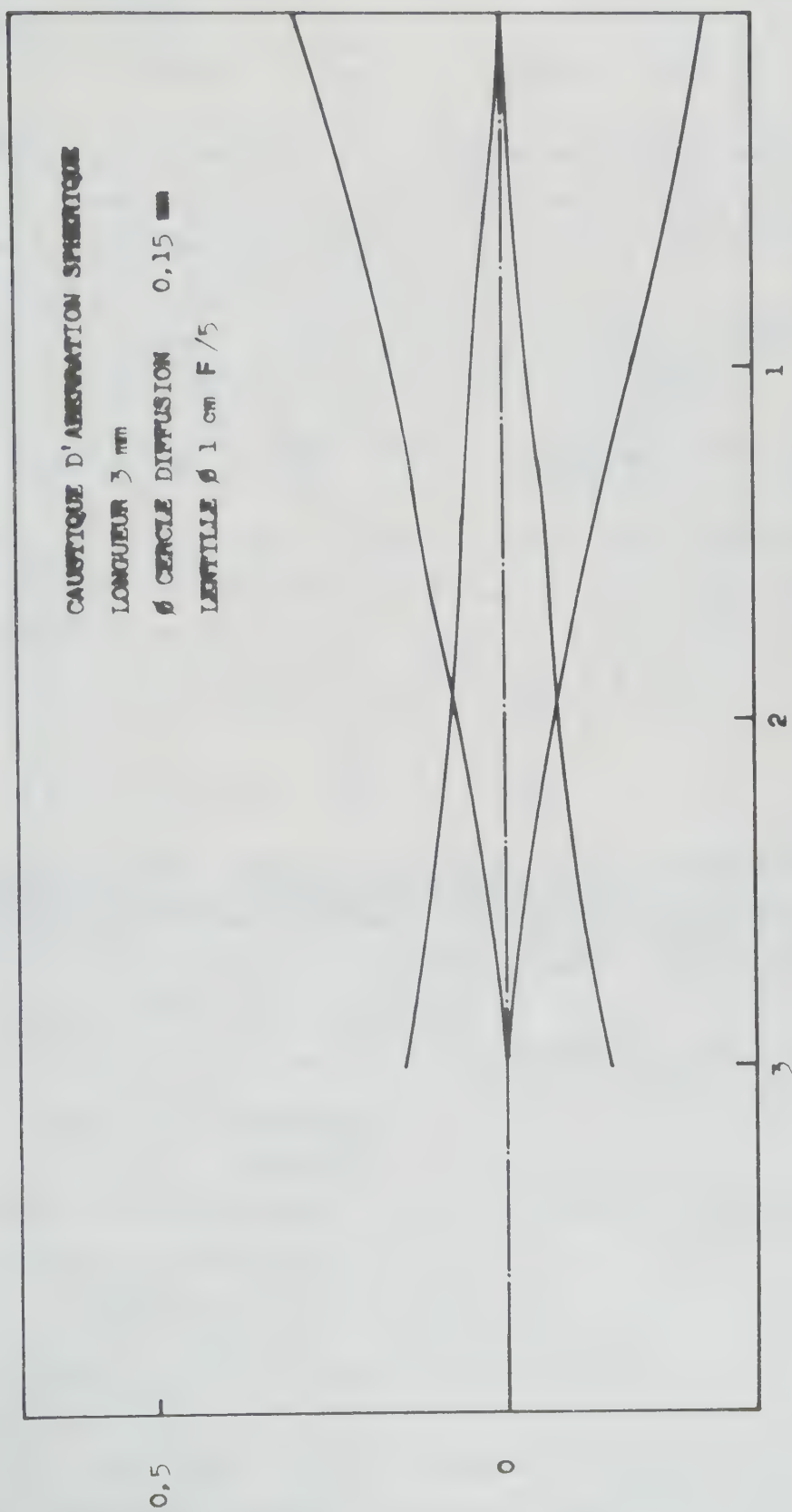
$$(5.13) \quad I(t) = I_M \left(1 - \exp - \frac{t}{\tau}\right)^2 = I_M g^2(t)$$

Cette courbe théorique est représentée en trait plein fig 43, 44, 45, les valeurs normalisées de cette fonction sont notées table 16. Une représentation des courbes expérimentales sur ce diagramme permet la détermination de τ par approximations successives (on divise les temps réels par la valeur présumée de τ)

Table 16

t/τ	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,8	1	1,5	2
$g^2(t) \left(1 - \exp - t/\tau\right)^2$	0	0,01	0,034	0,067	0,156	0,255	0,305	0,4	0,605	0,
suite										
	3	5								
	0,96	0,997								

Pour donner un ordre de grandeur au terme I_M on peut prendre une situation expérimentale. La structure de la zone excitée, représentée par la distribution $\mathcal{F}\{\mathcal{D}(\alpha, \beta)\}$ des molécules excitées dépend du système optique utilisé et de la divergence du laser.



STRUCTURE DE LA ZONE EXCITEE

Pour une source émettant une onde plane, la zone excitée serait constituée par les caustiques d'aberration sphérique Fig. 39. La divergence de la source a pour effet d'élargir cette caustique latéralement et longitudinalement selon les règles de conjugaison des faisceaux. On peut assimiler l'objet de diffraction à un cylindre dont le diamètre d et la longueur D sont déterminés par les dimensions maximales de la tache de diffraction observée.

$$(5.14) \quad \alpha_{\min} \simeq \frac{\lambda}{d} \quad \beta_{\min} \simeq \frac{\lambda}{D}$$

La diffraction donnée par ce cylindre est équivalente, pour les ordres de grandeur, à celle d'un rectangle (d, D) , la lumière subissant un déphasage égal à celui produit par un écart uniforme d'indice Δn sur une épaisseur d .

Dans ce cas le champ diffracté est celui d'une ouverture rectangulaire dont la distribution est de la forme⁶²:

$$(5.15) \quad E(\alpha, \beta) = 2Mg^2 A_0 \frac{\Delta n d}{\lambda} dD \sin \frac{M\alpha d/\lambda}{M\alpha d/\lambda} \sin \frac{M\beta D/\lambda}{M\beta D/\lambda}$$

Puisque nous cherchons l'énergie totale, nous intégrons pour des valeurs de α et $\beta \gg \alpha_{\min}$ et $\beta_{\min}$ pour lesquels on observe la première valeur nulle de la fonction $E(\alpha, \beta)$. Etant donné la normalisation $\int_{-\infty}^{+\infty} \sin^2 \frac{x}{x^2} dx = \pi$

$$(5.16) \quad I_M = 4M^2 \Delta n^2 \frac{d^2}{\lambda^2} A_0^2 dD$$

$A_0^2 dD$ représente l'énergie qui passe par la surface limitée au contour de l'objet de phase cf fig; 40. Cette énergie est connue et dépend du laser continu employé; (dans notre cas laser He-Ne 1,25 mW de puissance).

En réalité c'est le rapport à cette énergie qui est intéressant soit

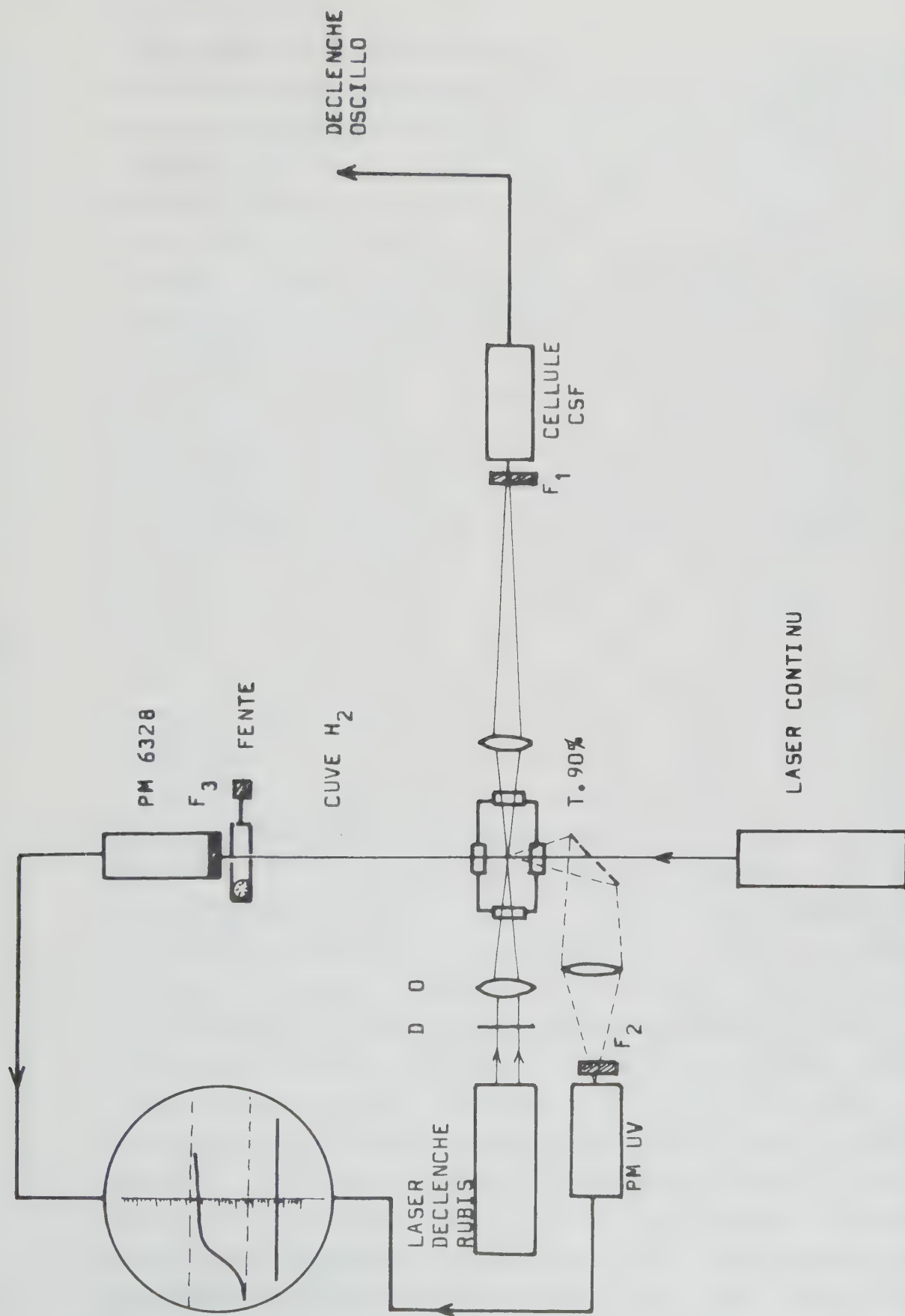
$$\rho = \frac{I_M \text{ diffracté}}{I_M \text{ incident}}$$

Le faisceau laser S couvre l'objet de phase le rapport des surfaces est dans ce cas dD/S

$$(5.17) \quad \rho = 4M^2 \Delta n^2 \frac{d^2}{\lambda^2} \frac{dD}{S}$$

Soit avec $\Delta n = 10^{-4}$ $d = 0,3 \text{ mm}$ $D = 0,8 \text{ mm}$ $\lambda = 0,6 \mu$
 $S = 3 \text{ mm}^2$

$\rho = 10^{-2}$ soit 0,01 mW, visible à l'oeil nu. La diffraction apparaît comme une trainée lumineuse perpendiculaire à l'axe optique du faisceau d'excitation et peut être mesurée facilement par un détecteur rapide (PM).



EXCITATION VIBRATIONNELLE DE L'HYDROGENE PAR EFFET RAMEN STIMULE

3. Dispositif expérimental et mesures.

a. description.

Le schéma est représenté fig 40. Un laser à rubis déclenché par une solution d'absorbant saturable de cryptocyanine délivre une impulsion de 30 MW en 20 ns env. Ce faisceau est focalisé sur une cuve en acier comportant des fenêtres en verre de 15mm d'épaisseur. Après traversée de la cuve, le faisceau d'excitation est dirigé sur une cellule à photocathode convenablement filtrée, pour enregistrer la puissance stokes caractéristique de l'excitation moléculaire globale réalisée. Le signal électronique sert en outre au déclenchement du balayage de l'oscilloscope. Le contrôle du claquage éventuel produit dans le gaz est réalisé par un photomultiplicateur (PM UV) convenablement filtré et n'enregistrant que la lumière bleue $\lambda < 0,4\mu$ très intense lors d'un claquage. La puissance d'excitation ne doit pas être trop grande pour éviter cet effet, on peut disposer des densités optiques pour l'éliminer. La détection est réalisée par un laser continu et un photomultiplicateur filtré par un filtre interférentiel centré à 6328 et des densités pour atténuer. Le laser He-Ne fournit un mode transverse TEM 00 et 3 modes longitudinaux espacés de 450 MHz $\approx 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, la section du faisceau est d'environ 3 mm^2 (distribution gaussienne de la luminance $\mathcal{L}$ dans le mode TEM 00 diamètre $\delta = 2 \text{ mm}$ pour une valeur de luminance env $\mathcal{L}/10$); la divergence θ est de $4 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$ et la puissance de 1,25 mW. Le faisceau principal est intercepté par une lame opaque montée sur un vernier; ainsi on n'observe que la moitié de l'énergie diffractée, ceci n'est pas gênant puisque la tache de diffraction est symétrique. La tache du faisceau principal observée à la distance L a une dimension $L\theta + \delta$. Le terme δ peut être supprimé en disposant une lentille de grande focale entre la cuve et la lame. Le signal électronique donné par le PM observant l'évolution dans le temps de l'énergie diffractée est envoyé sur un canal d'oscilloscope et est photographié avec des pellicules 10.000 ASA Polaroid. Ce signal est comparé ensuite à la courbe théorique $g(t)$ table 16. Ce signal doit être légèrement intégré pour ne pas laisser apparaître les fluctuations

rapides du laser, la limite d'intégration se situant à une fréquence environ $> \frac{10}{2R}$

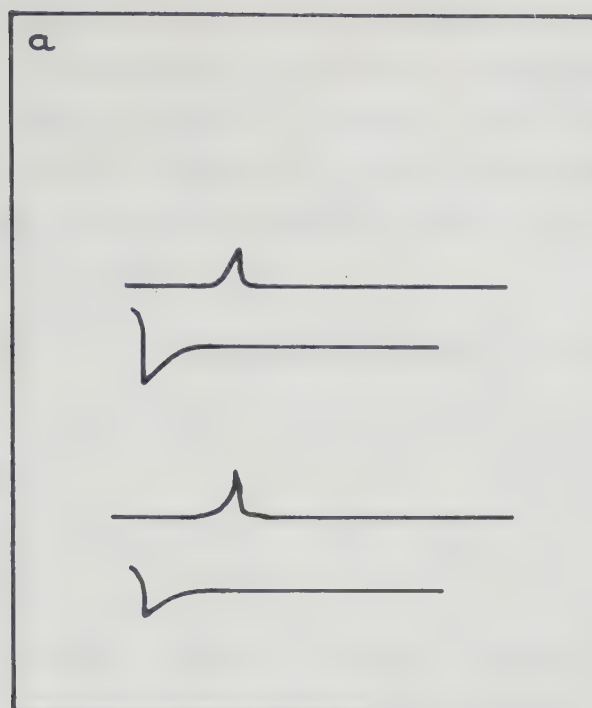
Le circuit intégrateur cf Annexe 7 déforme le signal réel. Cette déformation est $\frac{\Delta v}{V}(\theta) \leq \frac{\theta}{2R}$ pour $\forall t$; $\Delta v(\theta)$ étant la variation maximum de potentiel introduite par le circuit de constante de temps $\theta = RC$. Selon les temps de relaxation étudiés, il faut surveiller les caractéristiques de ce circuit : résistance de charge R et capacités des câbles coaxiaux.

b. Mise en évidence de l'excitation moléculaire et de la diffusion de la chaleur.

Les figures 41 a, b, représentent les signaux photographiés ; on haut, signal de la cellule filtrée pour observer l'émission stokes ou antistokes, caractéristiques de l'excitation moléculaire, en bas sur une autre échelle de temps 10^4 fois supérieure $\sim$ lms/cm on observe le retour à l'équilibre thermique de la zone excitée en un temps τ_{diff} . La figure 41 c montre la corrélation entre l'excitation moléculaire et l'échauffement du milieu ; le laser est atténué légèrement en dessous du seuil donnant l'effet Raman stimulé. La relaxation moléculaire correspond à la première phase du signal de diffusion, la montée est beaucoup plus rapide ce qui justifie l'approximation $\tau_R \ll \tau_{diff}$.

c. Etude de la relaxation de l'hydrogène en fonction de la pression.

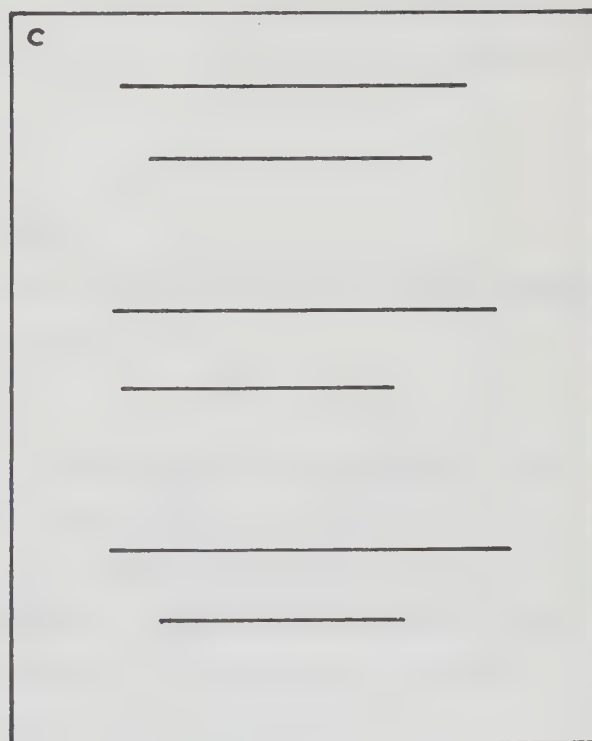
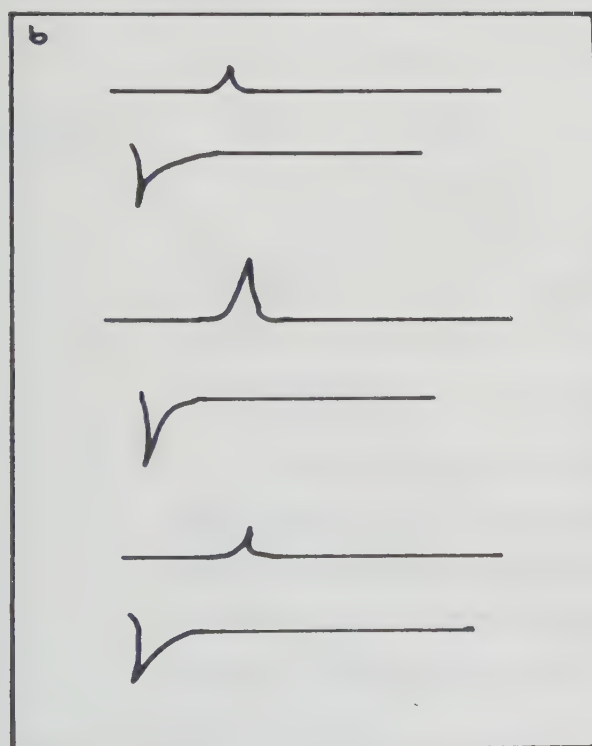
La mise en évidence de la diffraction peut être réalisée en mesurant la lumière qui passe par un petit diaphragme de position (α, β) variable. La lumière diffractée s'établissant au même instant, quels que soient les angles α et β , on ne doit pas observer de décalage temporel d'une position à l'autre. Si le faisceau était dévié, cas (5.3) la lumière arriverait plus tard aux angles α_M et β_M puisque l'indice n'aurait pas dès le début sa valeur maximum Δn . On n'a pas pu mettre en évidence de décalage de temps et on en conclut à l'existence de la diffraction de manière prépondérante.



SIGNAL DU HAUT :
ANTISTOKES 50 ns/cm

SIGNAL DU BAS :
DIFFUSION THERMIQUE 1 ns/cm

(REPRODUCTION DES
PHOTOGRAPHIES)



EXCITATION MOLECULAIRE ET DIFFUSION THERMIQUE : a, b.

Fig. 41

A température ambiante, la constante de relaxation a été mesurée dans le domaine de pression de 12 à 50 Kg/cm². Les signaux photographiés Fig 42 sont analysés et représentés par groupes d'une dizaine de clichés pour chaque pression. Les figures 43 à 45 donnant la courbe théorique g^2 ainsi que les valeurs expérimentales représentées pour des espaces de temps de l'ordre de $1/3 = t/\tau$

Le tableau 17 représente une série de mesures consécutives.

P kg/cm ²	12,5	15	17,5	20	47,5
τ μ s	13,9	10,4	7	6	3,3
P τ	174 $\pm$ 33	156 $\pm$ 23	122 $\pm$ 20	120 $\pm$ 18	133 $\pm$ 16

Les incertitudes de mesure sont dûes aux manomètres ainsi qu'à la largeur du signal sur la photographie pour la raison indiquée : fluctuation du laser continu. Le produit $P\tau$ est calculé. La figure 45 représente $\tau \left(\frac{1}{P} \right)$. La droite d'équation

$$(5.18) \quad \tau \mu s = \frac{140}{P \text{ kg/cm}^2}$$

est représentée sur la figure 46.

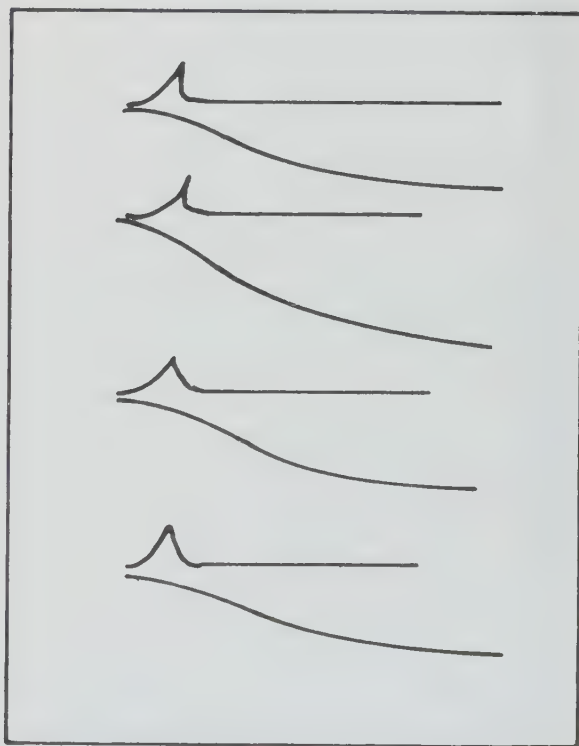
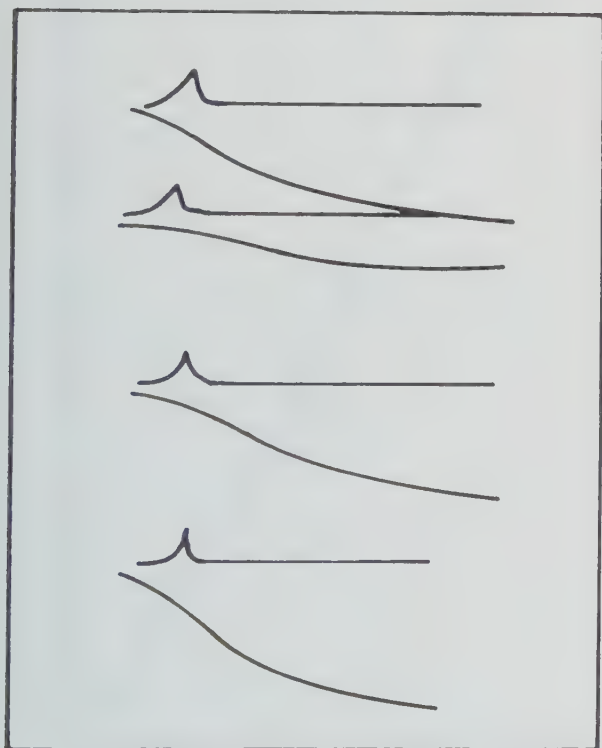
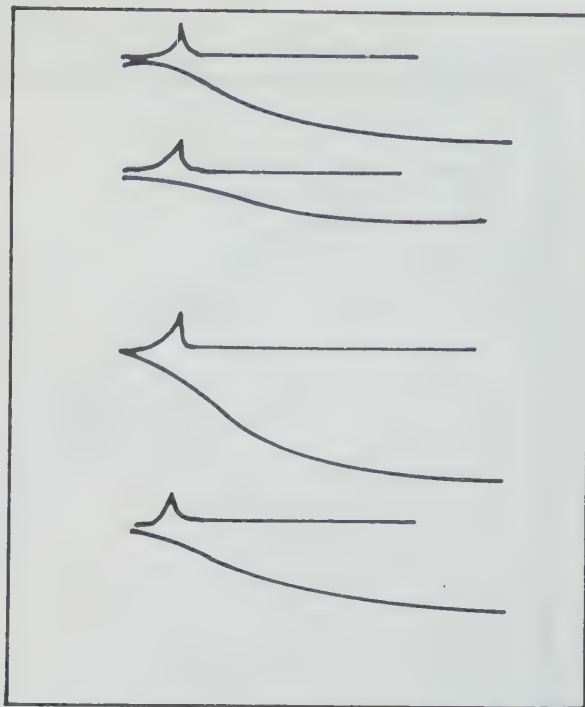
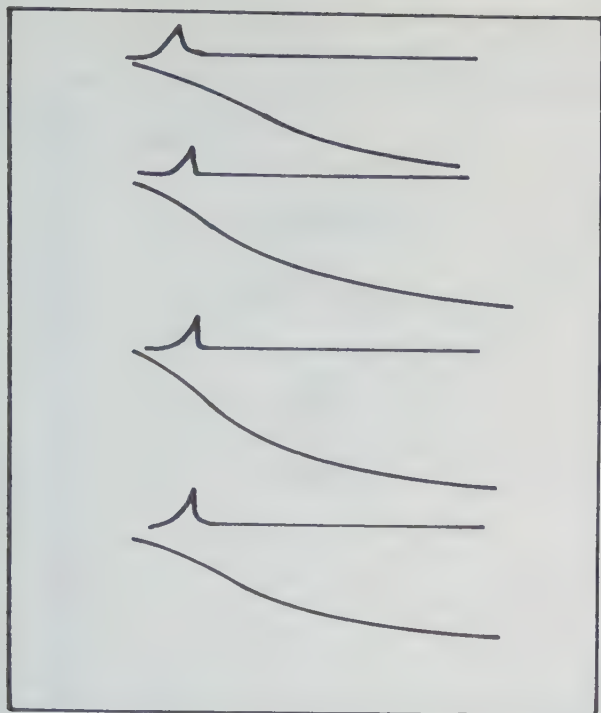
La pureté du gaz a également beaucoup d'importance, des impuretés diminuent le temps de relaxation.

d. discussion, conclusion.

La propriété essentielle de ce temps de relaxation a pu être mise en évidence fig. 46. L'avantage de la méthode consiste à exciter sélectivement une vibration donnée. La zone excitée est suffisamment grande pour que les molécules excitées n'échappent pas à zone excitée par diffusion pendant la durée τ_R .

Ce type de mesure peut être étendu à d'autres substances que l'on peut exciter de manière analogue, (gaz, mélanges de gaz, liquides, solides).

En conclusion on peut dire que l'optique non linéaire n'a pas seulement pour objet l'étude des diffusions ou des générations de fréquences optiques par des systèmes physiques; l'optique non-linéaire donne lieu à des méthodes nouvelles pour l'étude des propriétés des systèmes physiques eux-mêmes.



HAUT : SIGNAL STOKES

BAS : SIGNAL DE RELAXATION -

50 ns/cm
 15 kg/cm^2

Fig. 42

t)
Z

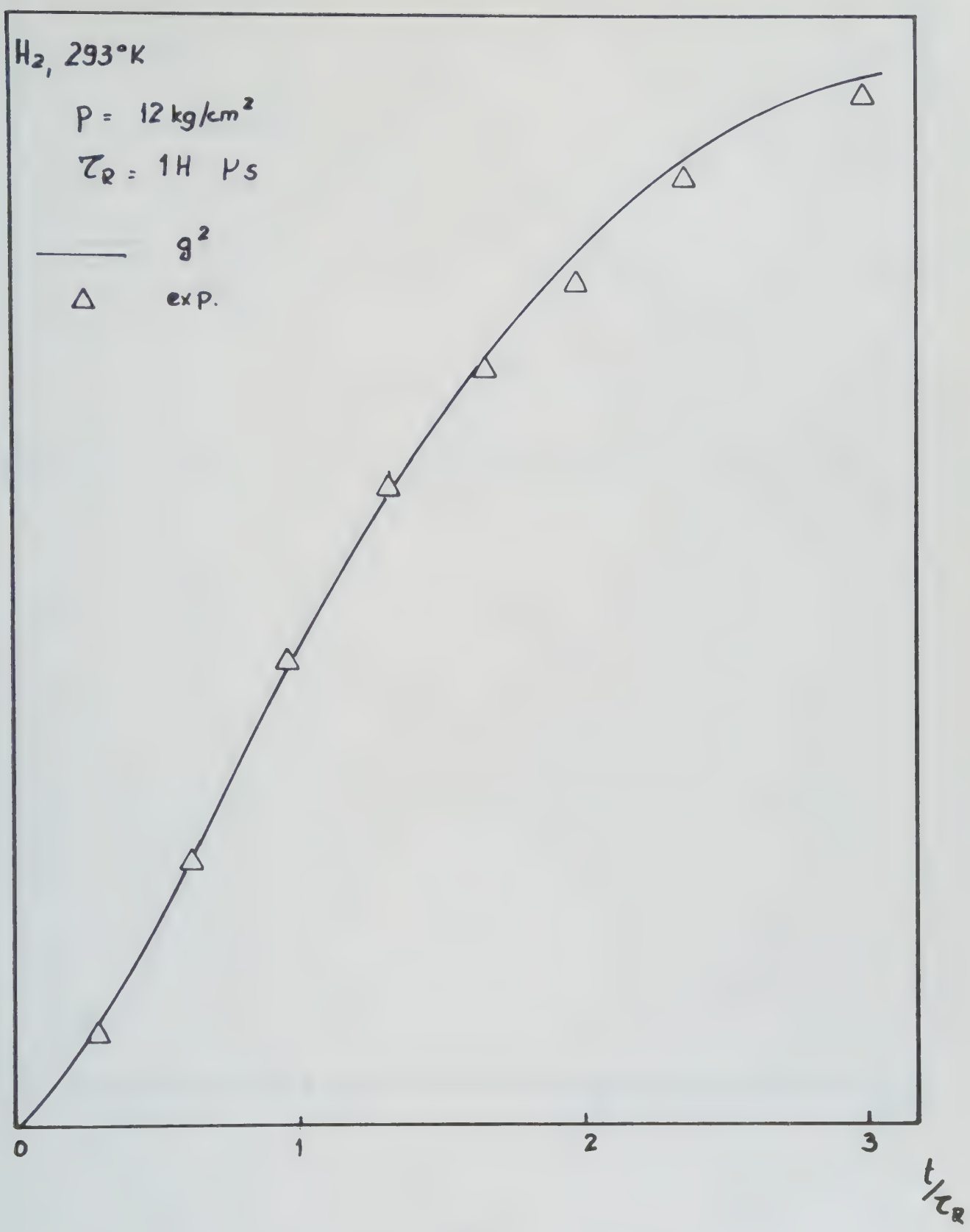


Fig. 43

$H_2, 293^\circ K$

$p = 20 \text{ kg/cm}^2$

$\tau_R = 6,8 \mu s$

— g^2
○ exp

0,5

0

0

1

2

3

Fig. 44

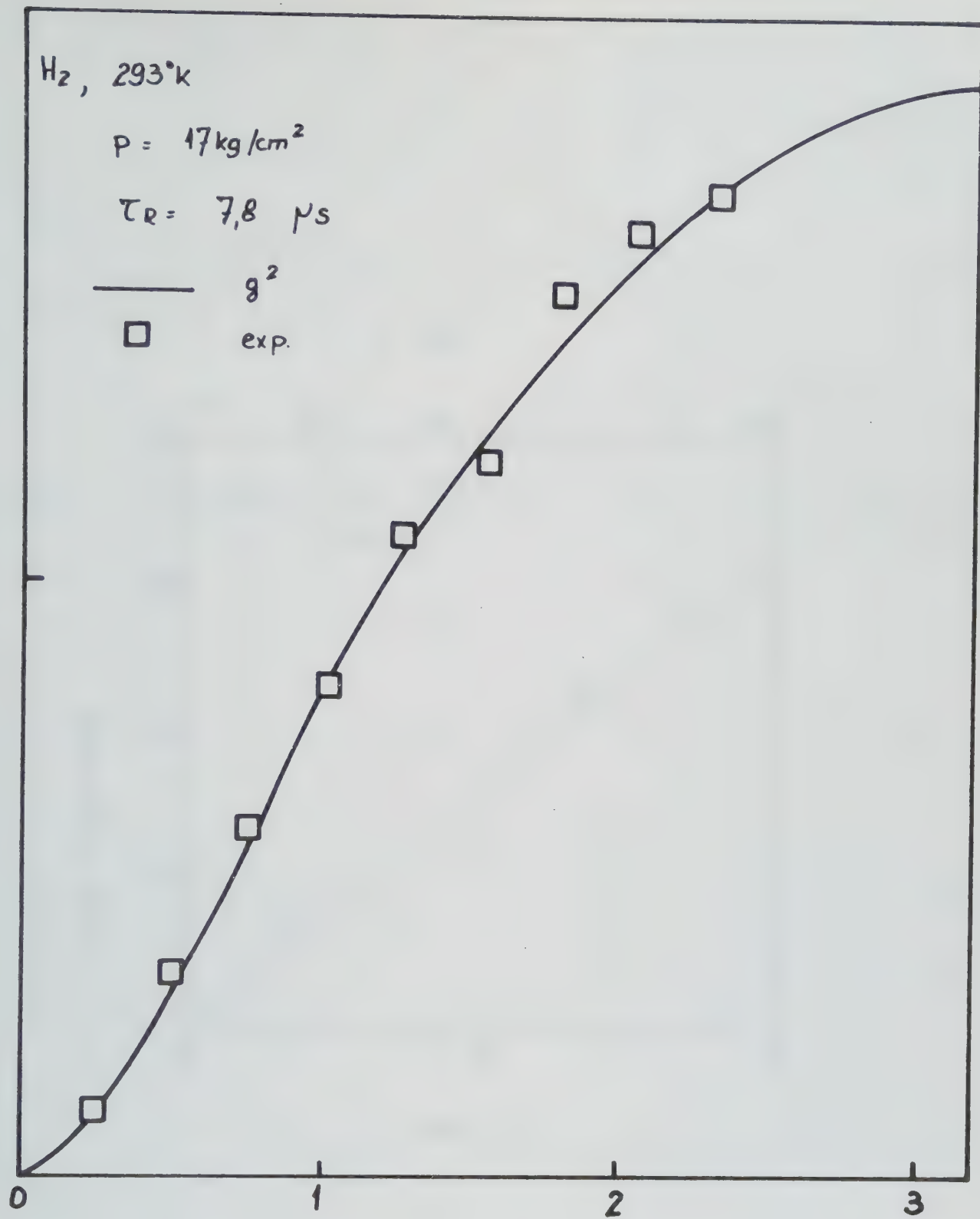


Fig. 45

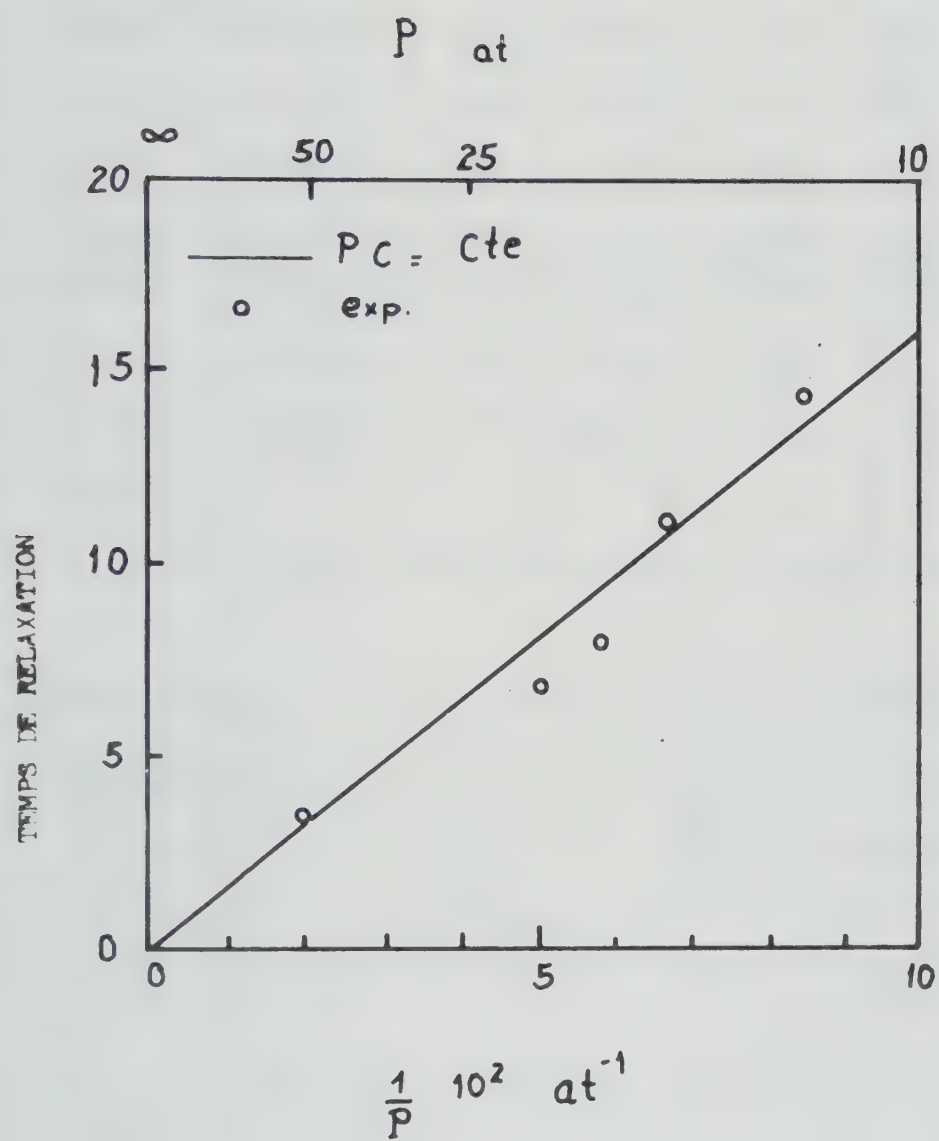


Fig. 46

Paramètres des composés III-V

Constante de réseau a_0 ⁽⁴⁾, susceptibilité linéaire $\chi_0^{(1)}$, ϵ_0 ,
 Facteur de champ local f , susceptibilité du 2ⁿ ordre $\chi_{14}^{(2)}$ $\omega_{ro} <$
 $\omega < \omega_{el}$ Ref : Ch. Flytzanis and J Ducuing ⁽⁹⁾, (56) E. Burstein.

composé	$a_0, \text{\AA}$	ω_{ro}	ω_{el}	$\chi_0^{(1)}$	ϵ_0	f $\omega_{ro} < \omega < \omega_{el}$	$\chi_{14}^{(2)} \times 10^7 \text{ e.s.u.}$ $\omega_{ro} < \omega < \omega_{el}$
In Sb	6,479	185	197	1,17	15,7	1,95	63
In As	6,058	218	243	0,86	12,3	1,41	40
In P	5,869	307	351	0,69	9,6	1,23	26
Ga Sb	6,095	231	241	1,07	14,4	1,93	15
Ga As	5,653	273	297	0,81	10,9	1,55	18
Ga P	5,451	366	401	0,59	8,5	1,26	13
Al Sb	6,135	318	345	0,71	10,2	1,30	6
B P	4,538						0

4	lers voisins	$a_1 = a_0 \frac{\sqrt{3}}{4} = 0,34 a_0$
12	voisins 2 ^e ordre	$a_2 = a_0 \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,71 a_0$
12	" 3 ^e "	$a_3 = a_0 \frac{\sqrt{11}}{4} = 0,83 a_0$
6	" 4 ^e "	$a_4 = a_0$

Couplage élastique avec les premiers voisins.

L'atome a de référence est situé au centre d'un tétraèdre de quatre atomes b ; les coefficients $C_{jj'L}$ sont au nombre de quatre C_{ab1} , C_{ab2} , C_{ab3} , C_{ab4}

Chaque élément est un tenseur du premier ordre, les relations de symétries (1.20) permettent de réduire les coefficients indépendants à deux $m = C_{ab1}^{xx}$, $t = C_{ab1}^{xy}$ d'où

$$C_{ab1} = \begin{pmatrix} m & t & t \\ t & m & t \\ t & t & m \end{pmatrix} \quad C_{ab2} = \begin{pmatrix} m & t & -t \\ t & m & -t \\ -t & -t & m \end{pmatrix}$$

$$C_{ab3} = \begin{pmatrix} m & -t & t \\ -t & m & -t \\ t & -t & m \end{pmatrix} \quad C_{ab4} = \begin{pmatrix} m & -t & -t \\ t & m & t \\ -t & -t & m \end{pmatrix}$$

Pour $q \rightarrow 0$ l'expression (1.10) se réduit à l'aide des relations (1.14) et (1.15)

$$C_{jj'}^{\alpha\beta}(0) = \sum_L C_{jj'L}^{\alpha\beta}$$

Soit $C_{ab}^{\alpha\beta} = 4m\delta^{\alpha\beta}$ et d'après

$$C_{jj'}(0) = C_{j'j}(0) \text{ et } \sum_j C_{jj'}(0) = \sum_{j'} C_{jj'}(0) = 0 \text{ on a}$$

$$C_{ab}^{\alpha\beta} = C_{ba}^{\alpha\beta} \text{ et } C_{aa} + C_{ab} = C_{bb} + C_{ba} = 0$$

Le déterminant se réduit donc à

$$\begin{vmatrix} -C_{ab}^{\alpha\beta} - \omega^2 M_a \delta^{\alpha\beta} & C_{ab}^{\alpha\beta} \\ C_{ab}^{\alpha\beta} & -C_{ab}^{\alpha\beta} - \omega^2 M_b \delta^{\alpha\beta} \end{vmatrix} = 0$$

Soit (1.22) d'après $C_{jj'}^{\alpha\beta}(0) - \omega^2 M_j \delta^{\alpha\beta} \delta_{jj'} = 0$

$$\omega^2 \left(\omega^2 + \frac{C}{\mu} \right) = 0 \quad C = 4m \text{ (indépendant de } t \text{)}$$

$$\mu = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b}$$

Relation liant la polarisation non linéaire P^{NL} au champ rayonné.

$$(2.31) \quad \nabla A = i \frac{4\pi}{k} \frac{\omega^2}{c^2} (\hat{e} \cdot \vec{P}^{NL}) \exp -i \underline{k} \cdot \underline{z}$$

Cette relation s'obtient à partir de l'équation de propagation, en exprimant les opérateurs $\nabla \times \nabla$ au vecteur $\underline{E}$ formé du produit d'une fonction et d'un vecteur de direction fixe. On utilise la relation

$$\begin{aligned} \nabla \times (f \underline{A}) &= \nabla f \times \underline{A} + f \nabla \times \underline{A} \\ \text{d'où } \nabla \times \underline{E}(\underline{z}, \omega) &= -\hat{e} \times \left\{ \nabla A + i \underline{k} \cdot \underline{A} \right\} e^{i \underline{k} \cdot \underline{z}} \\ \nabla \times \nabla \times \underline{E} &= (\hat{e} \times \nabla A) i \underline{k} e^{i \underline{k} \cdot \underline{z}} + \nabla \times (\hat{e} \times \nabla A) e^{i \underline{k} \cdot \underline{z}} \\ &\quad + (\hat{e} \times i \underline{k}) \times (\nabla A e^{i \underline{k} \cdot \underline{z}} + i \underline{k} \cdot \underline{A} e^{i \underline{k} \cdot \underline{z}}) \end{aligned}$$

Le deuxième terme peut être négligé car il correspond à une dérivée seconde, et on a fait l'hypothèse que la fonction variait lentement d'où l'équation de propagation

$$\begin{aligned} A(-\underline{k} \times (\underline{k} \times \hat{e}) - \frac{\omega^2}{c^2} \underline{E}(\omega) \hat{e}) \\ + i \left\{ \underline{k} \times (\nabla A \times \hat{e}) + \nabla A \times (\underline{k} \times \hat{e}) \right\} = \frac{4\pi}{c^2} \omega^2 P^{NL} \exp -i \underline{k} \cdot \underline{z} \end{aligned}$$

Le premier terme est nul car on suppose que la propagation est satisfaite pour $P^{NL} = 0$. Après projection des deux membres sur le vecteur $\hat{e}$ et en utilisant la relation du double produit vectoriel on obtient

$$2i \nabla A [(\underline{k} \times \hat{e}) \times \hat{e}] = \hat{e} 4\pi \frac{\omega^2}{c^2} P^{NL} \exp -i \underline{k} \cdot \underline{z}$$

dans un cristal cubique $\underline{k}$ et $\hat{e}$ sont perpendiculaires d'où la relation (2.31)

Corps pour lesquels l'émission Raman stimulée a été observée
(Mars 1966)

Réf. Martin and Thomas (57)

N°	Corps	Déplacement de fréquence (cm^{-1})
<u>Liquides</u>		
001	Acide acétique	3162
002	Acétone	2991
003	Acétylacétone	3162
004	Aniline	3300
005	"	0997
006	Anisole	1097
007	Benzaldéhyde	1086
008	Benzène	0991
009	"	3064
010	Benzo-nitrile	1002
011	"	2229
012	Chlorure de Benzoyle	1086
013	Bromobenzène	1000
014	Bromo-cyclopentane	2982
015	Bromoforme	0222
016	"	0539
017	1, Bromonaphtalène	1368
018	1, Bromopropane	2935
019	" "	2962
020	2, Bromopropane	2920
021	Tert-butylbenzène	1002
022	" "	3064
023	Sulfure de Carbone	0656
024	Tetrachloronéthane	0459
025	Carvone	2922
026	Chlorobenzène	1001
027	2, Chloro2, méthyl-butane	2931
028	" " "	2935
029	" " "	2962
030	1, chloronaphtalène	1368
031	chloroforme	0667
032	Aldéhyde cinnamique	1624
033	nCrésol	1029
034	Cumène	0990
035	Cyclohexane	2852
036	"	2863
037	"	2884
038	Cyclohexane	3038
039	Cyclohexanol	2982
040	Cyclohexanone	2863
041	"	2945
042	Cyclopentane	2982
043	Cyclopentanone	2982
044	Benzène deutérié	0944
045	1,3, Dibromobenzène	0990
046	Dibutyl-n phthalate	2992
047	1,2, Dichloroéthane	2956

048	Dichlorométhane	2902
049	Dicyclopentadiène	3162
050	1,2, Diéthylbenzène	2934
051	Carbonate diéthylique	2955
052	Tartrate diéthylique	2933
053	Diéthylaniline	2292
054	Cis 1, 2 Diméthylcyclohexane	2854
055	" "	2927
056	cis trans 1,3 Diméthylcyclohexane	2844
057	" "	2870
058	" "	2931
059	1,4 Diméthylcyclohexane	2873
060	Diméthylformamide	2930
061	2,3 Diméthyl, 1,5 hexane	2910
062	Diméthyl phényléthylamine	0836
063	" "	2856
064	" "	2967
065	Dioxanne	0836
066	"	2856
067	"	2967
068	Ethanol	2921
069	Ethylbenzène	1002
070	Chlorhydrine éthylène	3022
071	2, Ethylnaphtalène	1381
072	Fluorobenzène	1012
073	1, Fluoro 2, chlorobenzène	1030
074	" "	3484
075	Furanne	1180
076	"	1522
077	cis 2, Heptène	2920
078	Hexafluorobenzène	0515
079	1, Hexyne	2116
080	"	2915
081	Iodobenzène	1070
082	Isophorone	3022
083	Isoprène	1792
084	Limonène	2910
085	Mésitylène	2920
086	Méta dichlorobenzène	1030
087	Métaxylène	2933
088	Méthanol	2831
089	3, Méthylbutadiène	1638
090	Méthylcyclohexane	2817
091	Méthylméthacrylate	3162
092	Méthylsalicylate	1612
093	Morpholine	0841
094	"	2902
095	Nitrobenzène	1344
096	Nitrométhane	0927
097	2, Nitropropane	2948
098	Nitrosodiméthylamine	3022
099	m Nitrotoluène	1389

100	2, Octène	2908
101	"	2931
102	Ortho-dichlorobenzène	2202
103	"	2982
104	Orthoxylène	0730
105	"	2913
106	"	2992
107	"	2933
108	Para chlorotoluène	2982
109	Paraxylène	2988
110	Pentadiène	1655
111	× Picoline	2982
112	× Picoline	1016
113	" "	3182
114	Pipéridine	2933
115	" "	2936
116	" "	2940
117	Propylène glycol	3022
118	Pseudo-cumène	3093
119	Pyridine	0992
120	Pyrrole	1178
121	Quinolène	1427
122	Styrène	0998
123	"	1629
124	"	1315
125	"	3056
126	Tétrachloréthylène	0447
127	Tétrahydrofuranne	2849
128	" "	2939
129	Thiophénol	0916
130	Toluène	1004
131	n Toluidine	0999
132	Trans cichloroéthylène	2956
133	Trichloréthylène	0640
134	1,1,1, Trichlréthane	3018
135	Turpentine	3090
136	Eau	3651

Solides

-137

137	Calcite	1084
138	Tungstate de calcium	0911
139	Diamant	1332
140	Naphtalène	1380
141	Polystyrène	1001
142	" "	3054
143	Stilbène	0997
144	"	1591
145	Soufre α	0216
146	"	0470
147	Sulfate de tryglycine	2422
148	" "	2702
149	" "	3022

Gaz

150	Deutérium	2991
151	Hydrogène	4155
152	Méthane	2916
153	Oxygène	1552

Annexe 4 II

Chaque corps de cette liste peut être associé à un corps de numéro supérieur il y a aussi $\frac{1}{2} (150)^2$ combinaisons, ce qui représente 35 pages de tables. En pratique, on cherche à partir d'un domaine de fréquence (par exemple GaP 280 à 360 cm^{-1}) les couples de corps dont la différence de fréquence coïncide à quelques cm^{-1} près (lorsque le domaine est continu). En outre il est nécessaire d'avoir des corps dont l'effet Raman stimulé se produise pour une puissance moitié de celle du laser. Pour notre expérience les corps notés tableau 5 possèdent tous un gain raman suffisant pour donner l'effet avec une puissance de 10 MW/cm^2 . avec un laser donnant un faisceau de ϕ 1cm.

Les interpolations entre les valeurs des indices sont faites à l'aide d'une représentation parabolique passant par trois points

$$(3.3) \quad f(x_0 + ph) = \frac{1}{2} p(p-1) f_{-1} + (1-p^2) f_0 + \frac{1}{2} p(p+1) f_1$$

h caractérise l'intervalle ici $h = 0,1 \mu$

et $x_0 = 0,7 \mu$

$f_{-1} = f(x_0 - h)$

$f_0 = f(x_0)$

$f_1 = f(x_0 + h)$

La dérivée, utile pour le calcul $\frac{du}{dk}$ est obtenue à partir de (3.3)

$$(3.4) \quad f'(x_0 + ph) = \frac{1}{h} \left\{ (p - \frac{1}{2}) f_{-1} - 2p f_0 + (p + \frac{1}{2}) f_1 \right\}$$

Annexe 6.

La relation (3.5) peut s'écrire en développant $\cos \theta \approx 1 - \frac{\theta^2}{2}$

$$(3.5) \quad q' = k_1^2 + k_2^2 - 2k_1 k_2 \cos \theta \quad \text{devient}$$

$$(3.11) \quad \theta_0^2 = \frac{q'^2 - \|k_1\|^2 - \|k_2\|^2}{k_1 k_2}$$

En différentiant θ par rapport à q' on a la relation entre

$\Delta q'$ et $\Delta \theta$.

$$\Delta q' = \theta_0 \frac{k_1 k_2}{q} \Delta \theta$$

L'angle θ_0 est défini dans le cristal, en introduisant la focale et l (indice du cristal, on peut relier θ_0 à la distance la distance des fentes

$$\theta_0 = \frac{\ell_0}{f n}$$

d'où

$$(3.12) \quad \Delta q' = \frac{k_1 k_2 \ell_0}{q' n^2 f^2} \Delta \ell$$

Si $\theta_0 = 0$, situation colinéaire,



$$(q' + \Delta q')^2 = k^2 \Delta \theta^2 + q'^2$$

Soit

$$(3.13) \quad \Delta q' = \frac{k^2}{2q'} \Delta \theta^2 \quad \text{car } \|k_1\| \sim \|k_2\|$$

Pour $\Delta \ell = 1\text{mm}$ la précision sur q' soit $\frac{\Delta q'}{2n}$ est de l'ordre de 50cm^{-1} , la situation colinéaire étant bien plus sensible dans ce cas $\Delta q'$ de l'ordre de 5cm^{-1} .

On peut estimer la précision des mesures sur $q' : \frac{\Delta q'}{q'}$ de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ compte tenu des fentes utilisées et de la focale f , celle-ci pouvant être améliorée par des sources plus puissantes des fentes plus fines et une focale plus longue.

Annexe 6

Un écart α du cristal par rapport à la position idéale : face d'entrée perpendiculaire à l'axe optique de l'objectif ($\alpha = 0$), entraîne une légère variation des angles de convergence θ des faisceaux en raison de la dysnétie des réfractations. L'erreur ainsi introduite, est tout d'abord du second ordre en α puisque le signe de α importe peu. Nous voulons évaluer cette erreur expérimentale due à une collimation difficile (en pratique un laser à gaz permet d'effectuer ce réglage car le faisceau peut se réfléchir sur la face d'entrée de quelques mm^2 , le faisceau réfléchi peut être mis en coïncidence avec le faisceau incident à 5° près environ). Les angles des deux faisceaux par rapport à la normale sont i et j et font entre eux l'angle $\theta = i - j$ dans l'air et $\theta' = i' - j'$ dans le cristal.

L'incertitude α permet d'écrire

$$i = i_0 - \alpha \quad j = j_0 - \alpha = -i_0 - \alpha$$

i_0 et j_0 étant les angles i et j pour $\alpha = 0$ après réfraction on peut écrire

$$\sin(i_0 - \alpha) = n \sin i' \quad \text{et} \quad \sin(j_0 - \alpha) = n \sin j'$$

On garde les termes jusqu'au troisième ordre dans le développement d'où

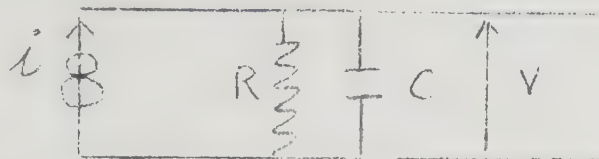
$$\theta'(\alpha) = \theta'(0) \left[1 - \left(n^2 \frac{\theta'^2(0)}{4} + 3\alpha^2 \right) \left(\frac{n^2 - 1}{6n} \right) \right]$$

pour $\alpha = 5^\circ \quad i_0 \sim 3 \text{ à } 4^\circ \quad n \simeq 3,25$

$\theta'(5) = \theta'(0) [1 - 5 \cdot 10^{-3}]$ donc négligeable pour la précision des réglages utilisés.

Annexe 7.

Le photomultiplicateur se comporte comme un générateur de courant débitant dans la résistance de charge R la parallèle sur la capacité du cable coaxial le reliant à l'amplificateur de l'oscillographe.



On mesure la tension V telle que

$$\frac{V}{R} + C \frac{dV}{dt} = i$$

$$i = i_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)^2 \quad \text{signal d'entrée}$$

La fonction de transfert de ce circuit est

$$Y(p) = \frac{1}{\frac{1}{R} + pC}$$

La réponse est donnée par

$$V(p) = Y(p) \times i(p) \quad \text{soit dans l'espace réciproque}$$

$$V(\theta, t) = R i_0 \left[1 - \exp - \frac{t}{\theta} + \frac{2\tau}{2-\theta} \left(\exp - \frac{t}{\theta} - \exp - \frac{t}{\tau} \right) - \frac{\tau}{2-2\theta} \left(\exp - \frac{t}{\theta} - \exp - \frac{2t}{\tau} \right) \right]$$

$\theta = RC$; si $\theta = 0$ on retrouve un signal non déformé

$$V(0, t) = R i_0 \left(1 - \exp - \frac{t}{\tau} \right)^2$$

On peut se fixer à priori la tolérance de déformation du signal

$$T = \text{Max} \left\{ \frac{V(\theta, t) - V(0, t)}{V(0, t)} \right\}$$

$$\text{Soit } T = -2 \frac{\theta}{\tau} \frac{1}{\exp \frac{t}{\tau} - 1} \quad . \text{ La zone des courbes où}$$

la représentation doit être fidèle est celle du point d'inflexion de g^2 , ayant lieu pour $t \sim \tau$ dans ce cas $T \simeq \frac{\theta}{\tau}$

Si on se fixe une déformation de signal tolérable inférieure

à l'épaisseur du trait de la photographie soit $T \simeq 0,05$ et si

on mesure des temps $\tau \sim 5 \text{ pS}$ il faut compte tenu de la

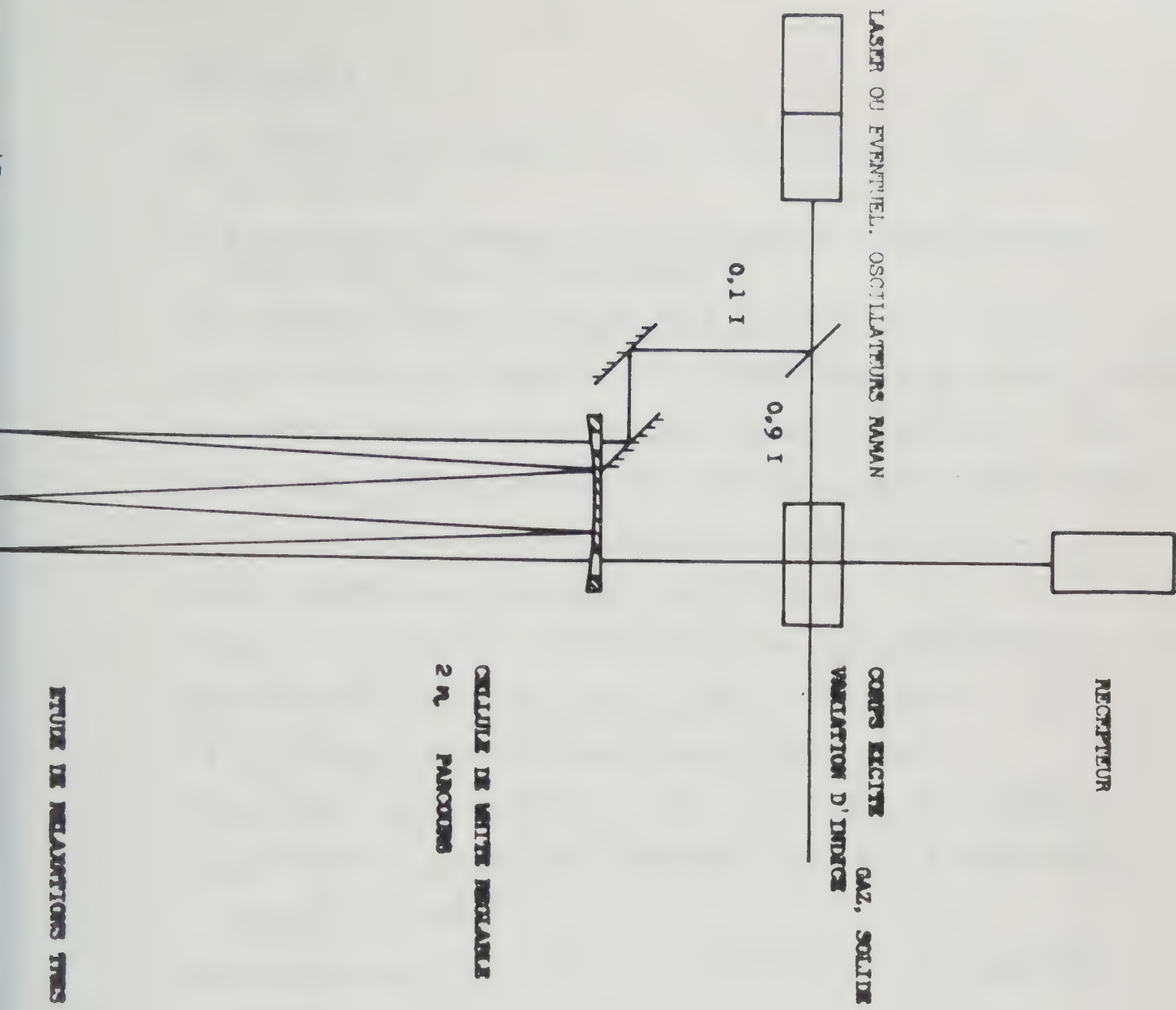
valeur de $C = 200 \text{ pF/m}$ une résistance de charge $R < \frac{\tau}{C} = 10^3 \Omega$.

Cette résistance de charge est assez faible pour qu'il soit né-

cessaire d'utiliser le gain électronique de l'oscilloscope au

maximum. En fait il est préférable de gagner sur le gain optique

en utilisant un laser plus puissant, ce qui a pour effet de diminuer les fluctuations Schott du signal puisqu'on augmente le nombre de photons pendant la période d'observation. Pour des temps très courts, il peut être intéressant de dévier une partie du laser à rubis, en retardant l'impulsion par une cellule de White, ce qui permet de tester le milieu à des intervalles $\Delta t = 2kL$, k étant le nombre de passages dans la cellule et L sa longueur. Cf Figure 47.



ETUDE DE RELAXATIONS TRIS COLIMES.

Références :

- 1) C. KITTEL, Introduction to Solid State Physics, Wiley 2nd and 3 rd. ed.
- 2) M. BORN and K. HUANG, Dynamical Théory of Crystal Lattices, Oxford Uni. Press, London (1954).
- 3) A. MESSIAH, Mécanique Quantique t.2. Dunod, Paris (1964).
- 4) M. HASS and B.W. HARRIS, J. Phys. Chem. Solids 23 , 1099, (1962)
- 5) R. PICK, Etude des Phonons, cours de Phys. des Solides (1968).
- 6) J.F. NYE, Physical Properties of Crystals, Oxford Press (1964).
- 7) G. DARWIN, Proc. Roy. Soc. (London), A 146, 17, (1934).
- 8) S.L. ADLER, Phys. Rev. 122, 413, (1962).
- 9) Chr. FLYZANIS and J. DUCUING, Phys. Rev. 178, 1218, (1969).
- 10) B. SZIGETI, Proc. Roy. Soc., A 258 , 377, (1960).
- 11) B. SZIGETI, Trans; Faraday Soc. 45, 155, (1949).
- 12) G. LEMAN and J. FRIEDEL, J. Appl. Phys. 335 , 281, (1962).
- 13) C. COULSON, L. REDE and D. STOCKER, Proc. Roy. Soc.(London), 270A, 357, (1962).
- 14) R.H. LYDDANE, R.G. SACKS and E. TELLER, Phys. Rev. 59, 673, (1941).
- 15) W. COCHRAN, Nature, 191, 60, (1961).
- 16) S. BUCHSBAUM, Int. Conf. on the Phys. of Sem. Cond. Symposium on Plasma Effects in Solids, Paris (1964). Dunod (1965).
- 17) S. IWASA, Y. SAWADA, E. BURSTEIN and E.D. PALIK, Proc. Int. Conf. on the Physics of Sem. Cond., Kyoto, (1966). Supplement to the J. Phys. Soc. Japan 21, 742, (1966).
- 18) E. BURNSTEIN, Dynamical Processes in Solid State Optics (1966). Tokyo Summer Lectures in Théoretical Physics. Benjamin. New-York

- 19) J.J. HOPFIELD, Phys. Rev. 112, 1555, (1958).
- 20) N. BLOEMBERGEN, Non-linear Optics, W.A. Benjamin Inc. (1965).
- 21) P.N. BUTCHER, Non-linear Optical Phenomena, Columbus, Ohio
Bul. 200, (1965).
- 22) C. KITTEL, Elementary Statistical Physics, J. Wiley, (1958).
- 23) H. POULET, Compt. Rendu. Acad. Sci. 238, 70, (1954).
" " Annales de Phys. 10, 908, (1955).
- 24) M. BORN and M. BLACKMAN, Z. Physik 82, 421, (1933).
- 25) R. LOUDON, Trans. Roy. Soc. A236, 102, (1955).
- 26) A. COWLEY, J. de Physique 26, 659, (1965).
- 27) J.J. HOPFIELD, Phys. Rev. 112, Nb5, 1555, (1958).
- 28) J.A. ARMSTRONG, N. BLOEMBERGEN, J. DUCUING and P.S. PERSHAN
Phys. Rev. 127, 1918, (1962).
- 29) D.A. KLEINMAN, Phys. Rev. 126, Nb6, (1962).
- 30) I.P. KAMINOV and W.D. JOHNSTON Jr Phys. Rev. 160, 519, (1967).
- 31) C.G.B. GARRETT, IEEE QE-4, Nr 3, March (1968).
- 32) S.K. KURTZ and J.A. GIORDMAINE, Phys. Rev. Letts. 22, Nb5
(1969).
- 33) W.L. FAUST, C.H. HENRY, and R.H. EICK, Phys. Rev. Letts.
17, 25, (1966).
- 34) A. KASTLER, Excitation Cohérente Hypersons, Comp. Rendu
259, 4233, (1964).
- 35) F. DE MARTINI, Nuovo Cimento, 51B, 16, (1967).
- 36) J. DUCUING, Optique Non-linéaire D.E.A. Optique, (1968).
- 37) J. DUCUING, Nonlinear Optical Processes, International
School Of Physics "E. FERMI" XLII. Varenna, (1967).
- 38) E. GARMIRE, F. PANDARESE and C.H. TOWNES, Phys. Rev. 144
Letts. 11, 4, (1963).
- 39) J.A. GIORDMAINE and W. KAISER, Phys. Rev. 144, 2, (1966).

- 40) D.F. NELSON, E.H. TUNER, J. App. Phys. 39, 7, 3341, (1966).
- 41) W.L. BOND, J. App. Phys. 36, Nb 5, (1965).
- 42) A. YARIV, Quantum Electronics, J. Wiley (1967).
- 43) B.P. STOICHEFF, Ph. Letters 7, 3, 186, (1963).
- 44) G. BRET, Thèse, Gauthier Villars, (1967).
- 45) P.P.SOROKIN, J.R. LANKARD, E.C. HAMMOND and V.L. MORUZZI, IBM. Journal 130 March 1967.
- 46) F.P. SCHAEFFER, W. SCHMIDT and K. MARTH, Phys. Letters 24A, 5, (1967).
- 47) M.L. SPAETH and D.P. BORTFELD, Applied Phys. Letters 9, 5, (1966).
- 48) B.H. SOFFER and B.B. Mc FARLAND, Appl. Phys. Letters 10, 10, (1967).
- 49) C.H. HENRY and J.J. HOPFIELD, Phys. Rev. Lett. 15, 25, (1965).
- 50) A.S. BARKER, Phys. Rev. 165, 917, (1968).
- 51) D.A. KLEINMAN and W.G. SPITZER, Phys. Rev. 118, 1, (1960).
- 52) M. LA X and E. BURSTEIN, Phys. Rev. 97, 39, (1955).
- 53) D.A. KLEINMAN, Phys. Rev. 118, 1, 118, (1960).
- 54) R.C. MILLIKAN and L.A. OSBURG, General Electric Publication, (9,07,1964).
- 55) J. DUCUING, Note interne (20.11.1968).
- 56) E. BURSTEIN, S. PERKOWITZ and M.H. BRODSKY, Journal de Physique 29, C4-78, (1968).
- 57) M.D. MARTIN and E.L. THOMAS, IEEE QE-2,8,(08-1966).
- 58) R. LE TOULLEC Thèse Paris, (27 Nov. 1968).
- 59) C. KITTEL, Quantum Theory of Solids, Wiley rd. Ed. (1966).
- 60) E. BURSTEIN, Dynamical Processes in Solid State Optics Ryogo Kubo, Benjamin New-York (1967).
- 61) R.K.WILLARDSON and A.C. BEER, Semi-conductors and Semi-metals, Vol. 3 Ac. Press New-York.
- 62) M. BORN and E. WOLF, Principles of Optics, Pergam. Pr. (1965).
- 63) A. MARECHAL et M. FRANÇON, Diffraction ,Structure des Images Rev. d'Opt. (1960).

- 64) M. FRANÇON, Diffraction et cohérence en Optique, Gauthiers Villars (1964).
- 65) T.L. COTTERELL and J.C. Mc CARBREY, Molecular Energy Transfer in Gases, London Butterworths, (1961).
- 66) M. SALKOFF and E. BAUER, J. Chem. Phys. 29, 1, 26, (1958).
- 67) J.H. KIEFER and R.W. LUTZ, J. Chem. Phys. 44, 2, 658, (1966).
- 68) F. DE RTINI and J. DUCUING, Note, Inst. d'Opt.
- 69) J.H. KIEFER and R.W. LUTZ, J. Chem. Phys. 44, 2, 668, (1966).
- 70) S.W. BENSON and G.C. BEREND, J. Chem. Phys. 44, 2, 471, (1966).
- 71) D.J. INNES and A.L. BLOOM, Spectra-Physics, Laser Tech. Bulletin Nb.5, (1966).
- 72) F. DE MARTINI, J. DUCUING et G. HAUCHECORNE, Note, Inst. d'Opt.
- 73) J. DUCUING et F. DE MARTINI, Journal de Chimie Physique N°1, 209, (1967) .
- 74) A.T. SHANKLE and F.J. TISCHER, Symposium on Modern Optics Polytechn. Inst. Brooklyn, 257, (March 1967).
- 75) S.W. BENSON, G.C. BEREND and J.C. WU, J.Chem. Phys. 38, 1, 25, (1963)
- 76) S.W. BENSON, G.C. BEREND and J.C. WU, J. Chem. Phys. 37, 7, 1386, (1962).
- 77) D.R. WHITE and R.C. MILLIKAN, J. Chem. Phys. 39, 7, 1807, (1963).
- 78) D.R. WHITE and R.C. MILLIKAN, J. Chem. Phys. 39, 7, 1803, (1963).
- 79) S.A. LOSEV and N.A. GENERALOV, Soviet Physics-Doklady, 6, NO. 12, (1962).
- 80) R.C. MILLIKAN and D.R. WHITE, J. Chem. Phys. 39, 1, 98, (1963).
- 81) S.L. THOMPSON, J. Chem. Phys. 49, 8, 3400, (1968).
- 82) P. LALLEMAND and P. SIMOVA, Communication.
- 83) L. LANDAN et E. TEILER Physik Z. SOWJETUNION, 1936, 10, 34.
- 84) K.F. HERZFELD and T.A. LITOVITZ, Absorption et dispersion of ultrasonic waves (Ac. Press. Inc, New-York, (1959).

ZUSAMMENFASSUNG.

Uebertragung von Schwingungsenergie mit verfahren der nichtlinearen Optik.

Die Prozesse der nichtlinearen Optik, wie z.B. der induzierte Raman-Effekt und der parametrische Effekt liefern starke Lichtquellen durch Vervielfachung der Anzahl der durch Laser erzeugten Frequenzen.

Zur Erzeugung dieser Effekte kann man einen Leistungsfähigen Impulslaser als primäre Erregungsquelle verwenden ; vor allen die technologisch hochstehenden Rubin und Neodymium Laser gestatten auf diese weise die Durchführung von Experimenten unter reproduzierbaren Bedingungen.

Die Kombination der obigen Effekte liefert eine relativ grosse Anzahl von Quellen fester Frequenzen, die vom Ultraviolette bis zum nahen Infrarot reichen.

Gewisse parameter abhängige Oszillatoren bilden Lichtquellen, deren Frequenzen sich über einen breiten Spektral Bereich kontinuierlich variieren lassen ; bereits die nahe Zukunft wird die technische Vervollkommenung dieser Oszillatoren bringen.

Eine andere sehr interessante Möglichkeit der Realisierung von Lichtquellen, die sich kontinuierlich über einen Bereich von einigen hundert Angstroemeinheiten variieren lassen ist durch die induzierte Emission einiger organischer Farbstoffe gegeben. Die weiterentwicklung beständiger Farbstoffe wird diesen Lasern einen breiten Anwendungsbereich eröffnen.

Bei den zur Zeit in Entwicklung befindlichen Modelocking-Lasern ist die zeitliche Charakteristik der Lichtimpulse von besonderer Bedeutung ; sie werden die Erzeugung von serien sehr kurzer Impulse mit konstantem Abstand ermöglichen.

Die Vielfalt der Frequenz- und Impulseigenschaften der auf diesen Effekten basierenden Lichtquellen wird die Durchführung neuer Experimente erlauben, deren Messergebnisse zu interessanten Erkenntnissen über gewisse physikalische Systeme führen werden.

In dieser Untersuchung erregen wir Kristall - bzw Molecularschwingungen durch starke optische Felder mit Hilfe Zweier Techniken der nichtlinearen Optik ; den induzierten Raman-Effekt und einer kohärenter Erregung genannten speziellen pa-

rametrischen Effekt. Wir zeigen, wie sich die Anwendungsgebiete dieser Effekte überschneiden oder gegenseitig ergänzen.

Die Darstellung der angeregten Schwingung im Fall eines GaP-Kristalls (Polariton) oder die Molekularschwingungen im Fall des Wasserstoffes war durch das klassische Modell des harmonischen Oszillators gegeben, da es sich im Wesentlichen um Kernbewegungen handelte.

Dieser Oszillator wird angeregt durch nicht lineare Kräfte, die durch angelegte Felder grosser Intensität erregt werden. Wir haben die Nichtlinearität phänomenologisch beschrieben, indem wir die freie Energie des mit den Feldern gekoppelten physikalischen Systems bis zu Gliedern dritten Ordnung entwickelt haben; diese Glieder dritter Ordnung stellen die Glieder niedrigsten Grades der Nichtlinearität dar, aber sie reichen in unserem Fall bereits aus um gewisse Eigenschaften aufzuzeigen. Die Brechungs und Streuungsanalyse der Austrahlung des Physikalischen Systems ermöglicht die Untersuchung der Übertragung der Schwingungsenergie (Schwingungsenergie) nach anderen Freiheitsgraden.

Diese Methoden sind von uns einerseits im Fall des GaP-Kristalls und andererseits im Fall des Wasserstoffgases angewendet worden.

a) Wir haben in einem Halbleiterkristall, d.h. in einem Kristall der Komponenten III-V GaP die Streuung und die Dämpfung der Polariton untersucht. Die Messungen der Absorption in einer kleinen Umgebung der transversalen optischen Gitterfrequenz werden anhand zweier Modelle diskutiert.

In dem ersten, von Kleinmann und Spitzer, wird vorausgesetzt, dass die Dämpfung des harmonischen Oszillators frequenzunabhängig ist. Das zweite, von Barker entwickelte Modell geht von einer Frequenzabhängigkeit der Dämpfung aus, da anderenfalls der Struktur der Absorption in einer kleinen Umgebung der Gitterfrequenz FTO nicht Rechnung getragen werden könnte. Die Messergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit dieser letzten Theorie.

Unabhängig von diesen Ergebnissen haben wir festgestellt, dass der Kristall selbst eine starke Quelle kohärenter Infrarotstrahlung bildet, deren Frequenz kontinuierlich in den spektralbereichen zwischen 0 und FTO und oberhalb von FLO

varierbar ist.

b) Die Molekularschwingungen des Wasserstoffs sind angeregt worden und die Relaxationszeiten sind untersucht worden bei Normaltemperatur und in dem Druckbereich von 10 bis 60 Kg/cm².

Mit Hilfe einer Strioskopischen Methode wurde die Umwandlung der Schwingungsenergie in Translationsenergie nachgewiesen. Mit den empfindlicheren Methoden des Phasenkontrastes oder der interferentiellen Mikroskopie können die untersuchten Bereiche noch ausgedehnt werden.

Im Gegensatz zu der Schlierenmethode ist die Anregung der Schwingungen in unserem Fall selektiv. Diese Methode würde das Studium der Dampfungerscheinungen, die zu einer Wärmestrahlung führen, gleichermassen in anderen Substanzen wie anderen Gasen, Gasmischungen, Flüssigkeiten oder Festkörpern ermöglichen.

	Page
INTRODUCTION	
CHAPITRE 1	7
Théorie linéaire de la dispersion des phonons optiques	10
1. Structure d'un semi-conducteur des groupes III-V .	12
2. Dynamique de réseau .	
a - Approximation harmonique	
b - Conséquences des propriétés géométriques	
c - Approximation des grandes longueurs d'ondes .	21
3. Effet des forces de Coulomb ; approximation électrostatique.	
a - Champ local	
b - Charge effective e .	
c - Modes optiques transverses et longitudinaux .	
4. Les polaritons : couplage d'un champ électromagnétique aux phonons optiques transverses	28
a - Mode de vibration du réseau couplé à un champ	
b - Détermination de la constante diélectrique	
c - Identification des solutions	
d - Constante diélectrique et absorption .	
e - L'effet Polariton .	
e1) Champ électromagnétique et plasma	
e2) Cas d'un semi-conducteur dopé	
CHAPITRE 2	
Excitation cohérente des polaritons par les techniques de l'optique non-linéaire .	42
1. Absorption infrarouge .	45
2. L'effet Raman spontané .	
a - Effet du premier ordre	
b - Effet du second ordre .	
3. Méthodes d'optique non-linéaire pour l'étude des phonons optiques	48
a - L'effet électrooptique	
b - L'effet Raman stimulé	
c - Mélange de deux fréquences	
d - Excitation cohérente	
e - Définition de l'énergie libre .	
f - Description de l'expérience de Faust et Henry sur le GaP	
4. Méthode de l'excitation cohérente .	53
a - Calcul de l'intensité de l'onde de polarisation et du champ électromagnétique infrarouge rayonné.	
b - Détection de l'excitation par diffusion cohérente .	

CHAPITRE 3

Méthode expérimentale et étude d'un cristal de GaP.

page

65

1. Technique expérimentale de réalisation des excita- III 1	tions cohérentes	
a - Utilisation de l'effet Raman stimulé comme	source	
b - Corps présentant l'effet Raman stimulé	.	
2. Détermination de la géométrie des excitations		70
a - Indice de réfraction du GaP		
b - Détermination de l'angle des faisceaux k_1, k_2	.	
3. Montages expérimentaux		74
4. Mise en évidence de la diffusion; propriétés	.	76
a - Intensité de l'onde diffusée	.	
b - Règles de sélection		
5. Application de la méthode d'excitation et de		86
diffusion cohérente aux mesures de dispersion	.	
et d'absorption près de la résonance TO dans		
un cristal de GaP.		
a - Mesures de dispersion des polaritons		
b - Mesures d'absorption dans le GaP au voisi-		
nage de		
6. Discussion des résultats expérimentaux	.	88

CHAPITRE 4

Excitation de vibrations moléculaires par les techni-
ques de l'Optique non-linéaire.

99

1. Excitation de vibrations moléculaires par effet		
Raman stimulé	.	
a - Description classique		
b - Description quantique		
2. Excitation moléculaire par la méthode de l'ex-		104
citation cohérente	.	
3. Mécanisme de relaxation vibrationnelle dans		105
l'oxygène	.	
4. Effets thermiques associés à la relaxation		107
vibrationnelle	.	
a - Etude de la diffusion thermique dans un gaz		
b - Variation d'indice sous l'effet de la rela-		
xation vibrationnelle		

CHAPITRE 5

Mesure du temps de relaxation de l'hydrogène

115

1. Etude des variations locales de l'indice par		
les méthodes optiques.		
a - Comparaison des angles de réfraction et de		
diffraction de la lumière sur un petit objet	.	
de phase		
2. Calcul de l'énergie totale diffractée par un		116
objet de phase		
3. Dispositif expérimental et mesures	.	122
a - Description		
b - Mise en évidence de l'excitation moléculaire		
et de la diffusion de la chaleur		
c - Etude de la relaxation de l'hydrogène en		
fonction de la pression		
d - Discussion, conclusion		

page

ANNEXES 1 à 7

131

REFERENCES

144

SUMMARY

148

ZUSAMMENFASSUNG

